ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 MARS 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MINÉRALOGIE. — *Nouvelles observations sur les syénites néphéliniques des îles de Los (Guinée).* Note de M. A. LACROIX.

J'ai consacré de nombreuses Notes et Mémoires aux syénites néphéliniques qui constituent entièrement l'archipel de Los, sans toutefois avoir épuisé le sujet. Lors de mon exploration de ces îles, en 1913, quelques questions avaient dû être laissées en suspens, le temps et les moyens matériels dont je disposais ne m'ayant pas permis de les tirer au clair. Depuis cette époque, M. M. Sérand a bien voulu se charger de recueillir un complément de documentation et notamment de faire décaper, à l'aide d'explosifs, plusieurs points d'où il était indispensable d'obtenir des échantillons suffisamment éloignés de la surface constamment balayée par les embruns ou délavée par les pluies tropicales.

La petite île de Ruma est formée par un type spécial de syénite néphélinique très leucocrate, à grain moyen, caractérisée par l'association d'un peu d'ægyrine, de lâvénite et d'astrophyllite remplissant, avec néphéline et sodalite, les intervalles laissés entre eux par des feldspaths alcalins (orthose, microcline, albite), souvent groupés en microperthite, aplatis suivant g^1 et enchevêtrés. L'examen microscopique montre, en outre, des cristaux anciens de fluorine et de pyrochlore. Çà et là, certains intervalles intersertaux sont entièrement remplis par un individu d'arfvedsonite (parfois

associé à un peu de biotite) qui prend ainsi une apparence de phénocristal. C'est dans cette roche, et avec la même structure intersertale, que j'ai découvert, en petites plages, le fluorure de sodium natif (*villiaumite*), facile à reconnaître grâce à ses trois clivages rectangulaires et à sa belle couleur, d'un rouge violet foncé.

Cette syénite est rarement homogène sous un grand volume ; elle présente de nombreux facies de variation, minéralogiques ou structuraux. Il existe en particulier au milieu d'elle des taches microsyénitiques à grain fin, dans lesquelles la villiaumite est distribuée d'une façon diffuse, teintant la roche de carmin clair; tantôt ce facies de variation, qui renferme parfois un peu de galène, présente des transitions insensibles avec la roche normale et tantôt il a l'allure d'enclaves, régulièrement entourées par des rosettes de grandes lames de feldspaths (microperthite de microcline et d'albite). L'ensemble possède alors une texture orbiculaire.

Plus souvent encore la syénite présente localement un accroissement de la grosseur de son grain. Les feldspaths atteignent plus de 1^{cm} de plus grande dimension ; leurs intervalles sont remplis par de gros cristaux d'ægyrine, d'astrophyllite, de néphéline, de sodalite, d'analcime, etc., seules ou associées. La låvénite, qui ne possède jamais de telles dimensions, ne se trouve pas dans ces portions pegmatiques, mais elle est remplacée par un autre silico-zirconate de sodium, l'*eucolite*, qui manque dans le type normal de syénite. Il n'est pas rare de voir ce minéral exister seul entre les feldspaths, mais d'ordinaire, dans les échantillons recueillis au voisinage de la surface du sol, il est creusé de cavités à surface irrégulière, lisse et brillante, ou bien il est transpercé par un nombre considérable de petits canaux filiformes, rectilignes, disposés parallèlement les uns aux autres. Je pensais depuis longtemps que ces cavités, aussi bien d'ailleurs que les vides miarolitiques que la syénite normale présente à ses affleurements, étaient dues à la disparition de villiaumite, minéral qui est un peu soluble dans l'eau. Les nouveaux échantillons que je viens d'étudier fournissent la démonstration de cette hypothèse. Loin de la surface, la villiaumite est intimement mélangée à l'eucolite, de telle sorte qu'il est évident que la cristallisation de ces deux minéraux a été simultanée.

Ce fait a une grande importance théorique; c'est la première fois, en effet, qu'un minéral soluble dans l'eau est trouvé comme élément constitutif d'une roche éruptive et il est important aussi que ce soit un fluorure, qui a ainsi cristallisé en même temps qu'un silicate chloré au cours de la phase ultime de la consolidation de la roche et par suite à basse tempéra-

ture. Il faut noter d'ailleurs qu'un grand nombre des minéraux de cette syénite renferment, en quantité plus ou moins considérable, du fluor (lâvénite, astrophyllite, pyrochlore, fluorine, villiaumite, etc.) ou du chlore (sodalite, eucolite). La consolidation de la roche s'est donc effectuée, dès le début, en présence de puissants minéralisateurs et elle s'est terminée par une véritable imbibition des minéraux formés par du fluorure de sodium qui a rempli toutes les cavités; il s'y est maintenu d'autant mieux que la roche était à éléments plus fins, et par suite moins perméable aux circulations d'eau postérieures. Le milieu était originellement très riche en eau, car il est évident que la plus grande partie de l'analcime et probablement aussi de la mésotype est d'origine primaire et date de la même période de cristallisation que la villiaumite; on voit en effet ces minéraux englober, en grand nombre, des aiguilles d'ægyrine de formation tardive, implantées sur les parois de cristaux de feldspath et aussi des cristaux parfaitement intacts de néphéline et de sodalite, ainsi que des octaèdres de fluorine. Dans ces zéolites j'ai observé en outre des prismes hexagonaux nets de catapléite (natron-catapléite) [incolores (p, m, b^x) dans l'analcime, jaunes et transparents (p, m) dans la mésotype] et aussi des cristaux de blende jaune de miel, aux clivages éclatants. La cristallisation de ces zéolites est postérieure à celle de l'eucolite.

Cette eucolite, d'un rouge orangé, est transparente, sa densité (3,073) et sa réfringence (1,619 à 1,621) sont un peu supérieures à celles du minéral originel du Langesundfjord. Parfois ses cristaux sont de couleur plus claire, fissurés, seulement translucides ou opaques, et alors l'examen microscopique fait voir qu'ils sont en partie transformés en catapléite, à la façon de l'eudialyte du Groënland. Les caractères qui viennent d'être décrits sont constants dans les échantillons recueillis loin de la surface; mais, aux affleurements, dans les parties exposées à l'air, et là seulement, la couleur du minéral n'est plus la même; elle est devenue d'un brun violacé et, en lames minces, on constate un changement de propriétés optiques. La couleur jaune, avec faible polychroïsme, le signe optique négatif de l'eucolite, sont remplacés sur les bords et le long des fissures, par une coloration d'un violet carmin extrêmement vif, avec polychroïsme intense, le signe optique est positif; le contact avec l'eucolite normale se fait par une zone de compensation monoréfringente; ces propriétés nouvelles sont celles de l'*eudialyte*.

Aux îles de Los, tout au moins, on peut donc affirmer que l'eudialyte n'est pas un minéral indépendant, mais un produit de transformation de

l'eucolite, probablemeut par suite de l'oxydation de son fer et de son manganèse ([1]). Les conditions dans lesquelles cette transformation s'effectue montrent qu'elle est due à des actions secondaires et non point à des actions pneumatolytiques, auxquelles il faut avoir recours pour expliquer les pseudomorphoses en catapléite ([2]).

Les cavités miarolitiques qui viennent d'être décrites sont parfois clairsemées dans la syénite; ailleurs, elles sont nombreuses et voisines les unes des autres; fréquemment, elles prennent de grandes dimensions; leur remplissage constitue alors une véritable pegmatite et l'on est ainsi conduit à ces curieuses traînées, pseudo-filoniennes, à facies lujavritique (riches en eudialyte, en ægyrine et astrophyllite), entourées de pegmatite hololeucocrate, que j'ai décrites antérieurement.

Dans la syénite de Ruma, non seulement, il existe une grande quantité d'alcalis, et en particulier de soude, mais une partie importante de celle-ci n'est pas feldspathisée ([3]); elle est combinée au fer (ferrique) dans l'ægyrine et aussi à la zircone et au titane dont la totalité entre dans la constitution de silico-zirconates titanifères (astrophyllite) ou non (låvénite, eucolite). Dans aucun cas, je n'ai observé le sphène ou le zircon. Ces deux minéraux, au contraire, se rencontrent, et souvent en grande abondance, dans les syénites néphéliniques à augite et hornblende des autres îles de l'archipel. Ces syénites diffèrent de la précédente, non pas tant par leur teneur en

---

([1]) Les teintes si intenses du polychroïsme de l'eudialyte formée aux dépens d'un minéral presque incolore en lames minces peuvent être comparées (bien qu'elles ne soient pas identiques) à celles de l'hétérosite (phosphate *manganique*) résultant de la transformation de la triphylite, dans laquelle le manganèse est à l'état de MnO.

([2]) Dans la cavité d'un échantillon privé de sa villiaumite, cavité tapissée d'analcime, d'eucolite, de catapléite et de blende, j'ai rencontré de petites aiguilles d'un jaune paille enchevêtrées, possédant l'extinction longitudinale et la biréfringence de l'*elpidite*, mais avec un signe d'allongement différent, et une réfringence plus grande ($n_g = 1,67$); ce minéral, qui ne renferme que SiO^2, ZrO^2 et Na^2O, constitue certainement une espèce nouvelle; elle n'a pu être étudiée complètement faute d'une quantité suffisante de matière.

([3]) C'est là la caractéristique de cette série lithologique du Groenland, comprenant syénite néphélinique, syénite sodalitique, lujavrite, naujaïte, kakortokite, que M. Ussing a désignée sous le nom d'*agpaïte*, et qui est caractérisée, en outre, par l'abondance du chlore. Il est intéressant de noter que j'ai trouvé à Ruma des facies de variation offrant une grande analogie avec la naujaïte; c'est une roche extrêmement riche en sodalite jaune à larges clivages.

alcalis (1) que parce que leur soude est presque complètement feldspathisée (feldspaths et feldspathoïdes, parmi lesquels la haüyne remplace généralement la sodalite des types à ægyrine et se substitue parfois complètement à la néphéline).

Il n'existe que dans quelques gisements un silico-zirconate, mais celui-ci n'appartient à aucun de ceux des syénites néphéliniques à ægyrine; il est constitué par la *hiortdahlite* plus pauvre en silice, beaucoup plus calcique; généralement ce minéral est régulièrement distribué dans la syénite et exceptionnellement accompagné de *wöhlérite* (île de Tamara). Dans un seul gisement, à l'île de Corail, il se concentre au milieu d'une syénite, seulement néphélinifère, dans des facies de variation riches en hornblende qui renferment probablement les plus grandes masses connues de ce minéral : celui-ci n'avait été rencontré jusqu'ici que dans les pegmatites de syénite néphélinique du Langesundfjord et sous forme de très petits cristaux (*guarinite*) dans les druses de certaines sanidinites de la Somma.

Sans vouloir revenir sur les détails de la composition chimique (2) des syénites des îles de Los, je donne ici quelques nouvelles analyses (M. Raoult) et une analyse ancienne complétée (Pisani-Raoult), afin de mettre en regard la composition chimique des deux types de syénites néphéliniques dont il vient d'être question et de leurs facies de variation riches en silico-zirconates. Ces analyses montrent que la teneur en silice, en soude et en chaux constitue le facteur qui détermine la nature de ces derniers.

Il est à noter que les associations minérales si exceptionnelles des îles de Los peuvent être parallélisées avec celles du Langesundjord. M. Brögger a distingué (3), en effet, dans les gisements norvégiens deux types de pegmatite à minéraux rares, dans lesquels, comme en Guinée, l'eucolite et la hiortdahlite ne sont pas associées. L'un est caractérisé par l'ægyrine, la catapléite, l'eucolite, la lâvénite, l'astrophyllite, la mosandrite, etc., l'autre par le mélinophane, l'homilite, le zircon, le sphène, la lépidomélane, etc., et c'est celui-là qui contient la hiortdahlite.

---

(1) Le rapport de la potasse à la soude est, dans certaines de ces syénites, analogue à celui des syénites à ægyrine; dans d'autres, la potasse prédomine un peu (en poids) sur la soude.

(2) On remarquera la teneur exceptionnellement élevée en manganèse de ces syénites, teneur qui s'accentue d'une façon considérable dans les facies de variation riches en silico-zirconates. La présence du pyrochlore dans (1) et de la wöhlérite dans (5) implique la présence de traces de Nb^2O^5, mais ces minéraux existent en si petite quantité que cet acide n'a pu être dosé.

(3) *Zeitsch. f. Kryst.*, t. 16, 1890, p. 183.

1. *Syénite néphélinique à lâvénite, astrophyllite, ægyrine, villiaumite* (Ruma).
2. *Facies de variation microsyénitique* (Ruma).
3. *Pegmatite à astrophyllite*, veinules dans 4 (Ruma).
4. *Facies de variation lujavritique à eucolite et astrophyllite* (Ruma).
5. *Syénite néphélinique à augite et hiortdahlite* (Tamara).
6. *Syénite haüynifère* (île Corail).
7. *Facies de variation à hiortdahlite et hornblende* dans 6.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO^2....	54,55	55,94	57,48	57,76	58,58	55,82	38,68
Al^2O^3...	20,50	22,04	16,18	12,44	21,01	18,02	13,49
Fe^2O^3...	1,84	2,37	4,80	5,86	2,80	3,61	8,71
FeO....	1,73	1,02	2,57	0,94	1,14	1,91	4,58
MgO...	0,55	0,25	1,04	1,08	0,26	1,29	2,89
CaO....	0,55	1,58	0,76	1,70	1,72	4,12	17,48
Na^2O...	11,00	9,59	7,36	9,58	8,44	5,06	4,32
K^2O.....	4,91	4,65	4,95	0,70	4,34	5,47	1,66
TiO^2....	0,34	0,36	1,18	0,20	0,22	1,49	1,84
P^2O^5....	»	0,07	tr.	»	»	0,12	0,09
H^2O (+).	1,33	0,74	0,82	1,77	0,42	1,24	1,68
» (—).		0,10	0,24	0,13	0,19	0,12	0,15
ZrO^2....	0,60	0,28	»	4,28	0,74	0,52	1,13
$(Ce..)^2O^3$.	»	0,07	»	0,33	»	»	»
MnO....	0,59	0,46	2,79	2,75	0,29	0,42	1,79
Cl.......	0,49	0,34	0,12	0,44	0,12	0,61	0,12
F.......	0,92	0,38	n.d.	0,35	»	»	0,18
SO^3.....	»	0,04	»	»	»	0,41	0,34
	99,90	100,28	100,29	100,31	100,27	100,23	100,24 (1)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la théorie analytique du mouvement de la Lune.* Note de M. **H. Andoyer.**

La solution purement analytique du problème difficile de la détermination des inégalités du mouvement de la Lune est certainement la plus satisfaisante pour l'esprit, si du moins on est sensible à la perfection mathématique : Delaunay l'a prouvé par des arguments qui emportent la conviction, dans la préface de son œuvre magnifique, contenue dans les tomes 28 et 29 des *Mémoires de l'Académie*. Toutefois, pour assurer véritablement la supériorité de cette solution purement analytique, qui se présente sous la forme de développements à coefficients *rationnels*, certaines

(1) CO^2, 1,11.

conditions sont indispensables : et, avant tout, il faut qu'elle soit entièrement correcte. Or, quelles que soient les précautions dont Delaunay dit s'être entouré, ses formules sont entachées d'un certain nombre d'inexactitudes : les études que j'ai commencées, il y a longtemps déjà, sur ce sujet, et qu'a poursuivies M. P. Caubet, de l'Observatoire de Toulouse, m'ont fait voir que les résultats des *Recherches supplémentaires sur la longitude de la Lune*, qui forment l'objet du Chapitre X de la théorie de Delaunay, sont presque tous inexacts; d'autres termes encore, de degré inférieur, et dont la distribution paraît purement fortuite, se rencontrent inexacts.

Ces erreurs sont regrettables, et il ne suffit pas de chercher à se consoler en constatant qu'elles sont d'importance presque nulle au point de vue pratique : pour l'analyse, il ne peut y avoir de degré dans de telles erreurs. Ce qui doit étonner cependant, c'est leur nombre infime, car les calculs de Delaunay sont immenses. Il est vrai qu'il les a tous fait deux fois, espaçant leur répétition le plus possible; mais ce sont là des précautions insuffisantes, parce qu'il n'a pas varié sa méthode : le célèbre calculateur Fantet de Lagny avait déjà dit cependant qu'en matière de grands calculs, il ne suffit pas que la méthode soit infaillible de droit, mais que, par l'emploi de deux ou plusieurs méthodes entièrement différentes, on doit donner au calcul une infaillibilité de fait. Et, pour tout dire, il faut bien reconnaître que si la méthode de Delaunay, qui a gardé justement son nom, est théoriquement parfaite, les calculs qu'exige son application sont réellement décourageants : d'abord par leur longueur et la complexité des substitutions qu'il faut faire continuellement dans des fonctions de six variables, mais surtout parce que, avant leur achèvement total, ils ne font que déterminer une série de quantités intermédiaires dénuées de signification précise, et qu'il est par suite impossible de vérifier d'une façon efficace.

Pour que la théorie analytique du mouvement de la Lune prenne toute sa valeur, il faut encore qu'elle permette de passer aux valeurs numériques des inégalités avec toute la précision que réclament les astronomes : c'est ce qui n'arrive pas toujours avec les formules de Delaunay, même corrigées, soit que les développements ne soient pas suffisamment prolongés, soit que leur convergence soit peu satisfaisante.

Mais tous ces défauts ne sont pas irrémédiables; répétant ce que dit Delaunay au sujet de Plana, « ce qu'il a fait lui-même, on peut bien tenter de le faire de nouveau, avec l'espoir de pousser les approximations encore plus loin, surtout si l'on parvient à modifier la marche des calculs de manière à en rendre l'exécution moins pénible ».

C'est pourquoi j'ai entrepris de reviser et compléter l'œuvre si belle de Delaunay. La méthode que j'emploie diffère peu de celle de G.-W. Hill et de E.-W. Brown, fondée sur l'usage des coordonnées rectilignes; toutefois, en utilisant encore la parallaxe et l'équation indiquée par Laplace pour la déterminer directement, ainsi que d'autres combinaisons avantageuses, on se trouve conduit à un minimum de calculs et à des vérifications complètes. Les coefficients des différents termes qui figurent dans les développements analytiques des six coordonnées rectangulaires et polaires sont déterminés successivement, chacun d'eux étant une série ordonnée suivant le rapport m des moyens mouvements du Soleil et de la Lune, ou suivant un paramètre équivalent, de sorte que la solution définitive n'est pas, comme dans la théorie de Delaunay, l'aboutissement d'une longue suite de transformations intermédiaires, mais apparaît comme un édifice dont les pierres viennent s'ajouter les unes aux autres, chacune en sa place. Je calcule aussi de la même façon tous les coefficients qui sont nécessaires pour l'étude des perturbations de la théorie solaire.

L'approximation est toujours au moins égale à celle obtenue par Delaunay dans les expressions complètes qu'il donne pour la longitude et la latitude seulement, et par les quelques auteurs qui ont suivi partiellement la même voie analytique, parmi lesquels je citerai G.-W. Hill, MM. P. Caubet et R. Moritz : elle n'est pas toujours suffisante pour donner aux valeurs numériques une précision comparable à celle qui caractérise les résultats qu'a obtenus M. Brown dans sa théorie semi-analytique, que les astronomes doivent considérer comme définitive, et il serait sans doute vain de vouloir y prétendre ; mais il est clair que si l'on veut se placer au même point de vue, on pourrait sans peine utiliser les valeurs fournies par la mise en nombre des formules comme point de départ d'une méthode d'approximations successives extrêmement convergentes.

Je crois pouvoir, sans témérité, affirmer l'exactitude des résultats, car ils ont été presque tous soumis à des vérifications réellement efficaces. Cependant, quand les calculs exigés par de telles vérifications risquaient de devenir trop étendus, je me suis contenté de comparer les nombres que j'avais calculés avec ceux déjà obtenus par d'autres auteurs, suivant d'autres méthodes. En particulier, pour permettre cette comparaison, j'ai dû reprendre complètement les calculs décrits par Delaunay dans sa théorie de la Lune, mais en me bornant à ceux qui sont nécessaires pour déterminer tous les termes de la longitude et de la latitude qui sont du second degré au plus par rapport à m, et qui dépendent seulement de l'excentricité

et de l'inclinaison de l'orbite lunaire. Parmi ces termes, j'ai reconnu seize erreurs, quatre pour la longitude, douze pour la latitude, et j'ai pu en découvrir facilement les causes, qui sont toutes de pure inadvertance.

Les résultats de ces recherches, qui ne sont pas terminées, et dont une faible partie seulement a déjà été publiée, paraîtront réunis dans les *Mémoires* de l'Académie.

PHYSIQUE. — *Remarques sur une Note de M.* Bochet *relative à la loi des états correspondants*. Note de M. **Daniel Berthelot.**

Dans une Note précédente [1] j'ai rappelé que, pour déterminer les coordonnées du point critique, Van der Waals [2] avait indiqué une méthode *particulière* applicable aux équations d'état algébriques du troisième degré, et Sarrau [3] une méthode *générale* applicable à toute équation d'état (algébrique ou transcendante) et même à un réseau graphique d'isothermes tracé par points et dont on ignore l'équation (comme c'est le cas pour les réseaux expérimentaux d'Andrews, de Ramsay et Sydney Young, d'Amagat, etc.). M. Bochet, qui dans une première Note [4] avait attribué à Van der Waals la méthode de Sarrau, a adressé à l'Académie une seconde Note [5] pour dire qu'à son avis tous les mathématiciens penseront que ces deux manières de s'exprimer représentent « *exactement la même chose* ». Je crois, au contraire, que les mathématiciens estimeront qu'il importe de ne pas confondre deux méthodes dont l'une n'est qu'un cas particulier de l'autre.

ÉLECTRICITÉ. — *L'amplification du courant des cellules photo-électriques au moyen des lampes à plusieurs électrodes.* Note de MM. **G. Ferrié, R. Jouaust et R. Mesny.**

Dans une Note précédente [6], nous avons indiqué deux procédés pour l'amplification du courant des cellules photo-électriques au potassium

---

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 677.
(2) *Continuité des états gazeux et liquide*, Chap. VIII, 1873.
(3) *Comptes rendus*, t. 94, 1882, p. 639.
(4) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 377.
(5) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 992.
(6) *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 84.

au moyen des lampes à trois électrodes. L'un deux, analogue du reste à un procédé employé par Kunz et Rosenberg, était basé sur l'emploi d'une seule lampe mais présentait l'inconvénient, que nous avons signalé, d'exiger des lampes particulièrement sélectionnées. Nous avons cherché depuis à l'améliorer en le rendant susceptible d'être employé avec des lampes de fabrication courante. Nous rappellerons sommairement tout d'abord le montage réalisé.

L'anode de la cellule est reliée à la grille d'une lampe à trois électrodes dont le filament est réuni au pôle positif d'une batterie de piles. Le pôle négatif de cette batterie est connecté à la cathode de la cellule. Comme d'ordinaire une différence de potentiel est appliquée entre la plaque et le filament de la lampe. Dans ces conditions, un éclairement même très faible de la cellule produit une variation importante du courant plaque de la lampe. Nous avons été amenés pour expliquer cette variation de courant aux considérations suivantes :

Lorsque la cellule n'est pas éclairée, la grille capte au passage quelques-uns des électrons émis par le filament. Elle reçoit d'autre part un certain nombre d'ions positifs provenant de l'ionisation par choc des traces de gaz restant dans la lampe. Son potentiel, évalué par rapport à celui du filament, se fixe à une valeur telle que l'apport d'électricité dû aux ions positifs soit égal à celui dû aux électrons.

Lorsque la cellule est éclairée, les électrons émanés de la cathode viennent charger l'anode et la grille qui lui est reliée. Le potentiel de cette dernière, déjà légèrement inférieur à celui du filament, tend à s'abaisser. Mais cette diminution entraîne, comme on peut s'en rendre compte par l'examen des caractéristiques de la lampe, une augmentation des ions positifs reçus par la grille. Le nombre des ions positifs que la grille peut ainsi recevoir par unité de temps est limité. Si l'éclairement est intense, le nombre d'électrons provenant par unité de temps de la cathode de la cellule peut être supérieur à ce nombre maximum d'ions positifs, la charge négative de la grille augmente alors peu à peu, son potentiel s'abaisse et finit par prendre une valeur telle qu'il empêche toute émission du filament, c'est-à-dire que le courant plaque est interrompu.

Mais si l'éclairement est faible, un nouvel état d'équilibre s'établit tel que l'apport d'électricité positive par les ions soit équilibré par l'apport d'électricité négative des électrons provenant du filament et de la cellule. Il y a simplement diminution du courant plaque. On conçoit que dans ces conditions tout ce qui peut contribuer à affaiblir la formation d'ions positifs

dans la lampe doit avoir pour effet de rendre plus importante la variation de courant plaque produit par un éclairement donné de la cellule.

C'est ce qui nous a conduit à remplacer la lampe à trois électrodes, primitivement utilisée, par une lampe à deux grilles (1), de fabrication courante.

La grille extérieure était réunie à l'anode de la cellule, une différence de potentiel de l'ordre de 8 volts, était appliquée entre le filament et la grille intérieure.

Dans ces conditions, la grille intérieure contribue à l'émission électronique, la tension appliquée à la plaque peut être diminuée et, en fait, elle était ramenée à une quinzaine de volts, valeur peu supérieure aux potentiels d'ionisation des gaz. La formation d'ions positifs est, dans ces conditions, bien moindre que dans les lampes ordinaires où la tension entre le filament et la plaque était de l'ordre d'une quarantaine de volts.

Nous avons, en effet, constaté qu'à condition de régler très soigneusement par un dispositif potentiométrique la tension plaque de la lampe, on pouvait arriver à une amplification incomparablement supérieure à celle obtenue avec les meilleures lampes ordinaires; toutes les lampes à deux grilles achetées dans le commerce pourraient être utilisées.

Nous avons cherché à nous rendre compte si ce dispositif était susceptible d'être appliqué à la photométrie stellaire et, avec le concours de M. Jules Baillaud, nous l'avons essayé à l'Observatoire de Paris sur un équatorial de 28^{cm} d'ouverture. Malgré certaines difficultés, provenant de variations spontanées du courant plaque, dues sans doute à des défauts d'isolement de notre installation un peu sommaire, nous avons obtenu les résultats suivants : l'étoile Capella a donné une variation du courant plaque de 3,5 microampères, β du Cocher 1,2 microampère, θ du Cocher 0,6 microampère.

Ce que nous venons de dire pour expliquer le mécanisme du procédé d'amplification utilisée montre qu'on ne saurait compter, avec notre procédé, sur la proportionnalité de l'éclairement et de la variation du courant plaque. Il faudrait évidemment prévoir dans l'application un dispositif d'étalonnement du système, dispositif facile à concevoir.

Les considérations exposées plus haut permettent aussi d'expliquer faci-

---

(1) Les propriétés particulières des lampes à deux grilles ont été étudiées par MM. Barkhausen, Scott, Taggard, etc.

Le modèle de lampe que nous avons utilisé avait été étudié à d'autres points de vue en France par MM. Giroux, Nozières, Lindet, etc.

lement le fait suivant que nous avons constaté : on augmente la sensibilité du dispositif en superposant à l'éclairement à mesurer un très faible éclairement.

Nous signalerons enfin un autre procédé susceptible d'une plus grande sensibilité encore. Un condensateur très bien isolé, d'une capacité de quelques unités électrostatiques C. G. S., est placé en série avec la cellule et celle-ci est soumise pendant un temps connu à l'éclairement à mesurer. On décharge ensuite le condensateur en reliant l'une de ses armatures au filament et l'autre à la grille extérieure de la lampe.

On observe alors une brusque variation du courant plaque. C'est ainsi qu'en soumettant pendant 10 secondes la cellule à un éclairement susceptible de donner une variation permanente du courant plaque de 2 micro-ampères, nous avons obtenu sur le même appareil de mesure une élongation correspondant à une variation de courant de 25 micro-ampères.

Nous continuons l'étude de ce nouveau mode opératoire, qui permet également de transformer des actions lumineuses en signaux téléphoniques lorsque l'intensité lumineuse est suffisante pour permettre de décharger le condensateur au moins quinze ou vingt fois par seconde. Il suffit d'associer le dispositif dont il s'agit à un amplificateur de courant de basse fréquence de type courant.

ÉLECTRICITÉ. — *Remarques complémentaires sur les vibrations tournantes et la résonance critique des arbres des moteurs à explosion à plusieurs manivelles entraînant ou non des appareils récepteurs.* Note de M. **André Blondel.**

I. *Images électriques des phénomènes vibratoires* (*tournants des arbres*). — Le schéma A (*fig.* 1) représente la répartition des masses et des élasticités le long de l'arbre dans les hypothèses de ma première Note [1]. Les équations (6) (p. 1176) sont de la même forme que les équations de Kirchhoff d'un système électrique représenté par le schéma B; les différences de potentiel aux bornes des condensateurs $\frac{J}{\omega K}$ représenteront les couples de torsion $C\theta$. Les schémas C et D (*fig.* 2) représentent, de même, le cas considéré dans ma seconde Note [2].

II. *Calcul des amplitudes des vibrations d'un arbre complexe en tenant*

---

[1] *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 1174.

[2] *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 46.

compte de l'amortissement. — 1° Dans le schéma de la figure 1 les couples d'amortissement dus aux frottements intérieurs peuvent être représentés par des termes différentiels $D\frac{d\alpha}{dt}$, et les amplitudes des variations sinusoïdales en notations imaginaires sont $j\omega D$. Elles correspondent dans le

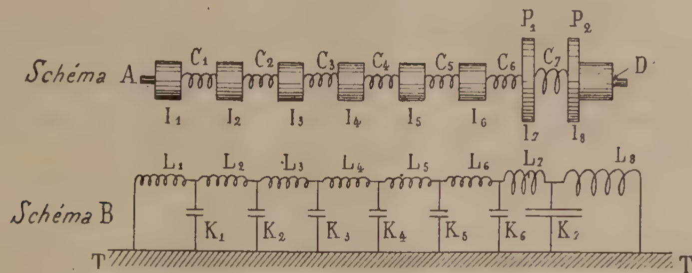


Fig. 1. — Cas d'un arbre morcelé. A, schéma d'un arbre à plusieurs manivelles à invertie concentrée; I_1, I_2, ..., inerties des différentes parties auxquelles sont appliqués des couples moteurs I'; C_1, C_2, liaisons élastiques; P_1, volant; P_2, plateau; C_7, accouplement élastique; D, dynamo ou organe récepteur. — B, schéma électrique correspondant d'une ligne mise à la terre; L_1, L_2, ... inductances contenant des forces électromotrices; K_1, K_2, condensateurs reliés à la terre.

schéma B électrique à des termes de résistance jRI (I étant l'amplitude du courant), appliqués aux bobines L correspondantes.

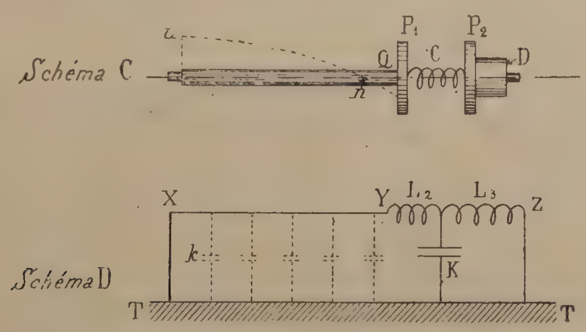


Fig 2. — C, schéma d'un arbre à constantes uniformément réparties; CQ, arbre; P_1, C, P_2, comme dans la figure 1. La ligne *un* représente schématiquement une répartition des amplitudes des angles d'oscillation en cas de résonance. C, schéma de la ligne électrique correspondante mise à la terre aux deux extrémités : *k*, capacités uniformément réparties; L_1, L_2, grandes inductances entre lesquelles est branché le condensateur K correspondant à l'accouplement C.

2° Dans le cas de la répartition uniforme, schéma C (*fig.* 2), reprenons dans ma Note précédente [1] l'équation différentielle de départ

$$gil\frac{d^2\alpha}{dt^2} + \rho i\frac{d^2\alpha}{dt^2} = -q \quad (1)$$

---

[1] *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 46. — Dans les équations (2) et (3) de la page 46, on a laissé par erreur typographique des termes dx, qui sont naturellement à supprimer.

de l'arbre élastique dans laquelle α et q sont les valeurs instantanées de l'écart angulaire et de l'irrégularité du couple; en appelant ξ un coefficient constant convenable qui représente le couple d'amortissement par unité de longueur de l'arbre fictif équivalent, on obtient

$$(3)\qquad g i_l \frac{d^2\alpha}{dx^2} - \xi\frac{d\alpha}{dt} - \rho i \frac{d^2\alpha}{dt^2} = -q.$$

En passant aux amplitudes dans l'hypothèse d'oscillations forcées sinusoïdales, de pulsation ω, et en posant $j=\sqrt{-1}$, (3) se transforme en

$$(3\ bis)\qquad g i_l \frac{d^2 A_x}{dx^2} + (\omega^2 \rho i - j\omega\xi) A_x = -Q,$$

où A et Q désignent les amplitudes de α et q.

En posant, pour simplifier l'écriture,

$$(4)\qquad \nu = \sqrt{\frac{-\omega^2\rho i + j\omega\xi}{g i_l}},$$

$$(5)\qquad H = \frac{Q}{\omega^2 \rho i + j\omega\xi};$$

où ν et H sont des fonctions de la vitesse ω. L'intégrale de (3 *bis*) est

$$(6)\qquad A_x = a\,\mathrm{ch}(\nu x + \varpi) - H,$$

en appelant a et ϖ deux constantes à déterminer, x la distance comptée depuis le bout libre ; et le couple de torsion est ainsi

$$(7)\qquad G_x = -g i_l \frac{dA_x}{dx} = -g i_l \nu a\,\mathrm{sh}(\nu x + \varpi).$$

Comparons A_x et G_x aux amplitudes du courant I_x et de la tension U_x sur une ligne électrique soumise à une force électromotrice harmonique d'amplitude E par unité de longueur, et dont les deux bouts sont mis à la terre (schéma D), à savoir

$$(8)\qquad \begin{cases} I_x = a\,\mathrm{ch}(nx + \varpi) + \dfrac{E}{r + j\omega L}, \\ U_x = na\,\mathrm{sh}(nx + \varpi), \end{cases}$$

où n s'exprime en fonction des constantes électriques par unité de longueur (résistance r, self-induction l, capacité c, perditance g) :

$$(9)\qquad n = \sqrt{(r + j\omega l)(g + j\omega c)} = \sqrt{rg - \omega^2 lc + j\omega(g + rc)}.$$

Quand $g = 0$, l correspond à ρi, c à $\frac{r^1}{g i_l}$, ξ à r.

III. *Application au calcul général des vibrations de l'arbre élastique.* — Le schéma D démontre immédiatement qu'on peut, commme je l'ai annoncé dans ma première Note, calculer au moyen des fonctions hyperboliques les phénomènes dont l'arbre est le siège, si l'on remplace les masses concentrées I et les coefficients d'élasticité concentrés C de ma première Note par des coefficients répartis sur des tronçons prismatiques de mêmes longueurs (ou cylindriques de longueurs fictives équivalentes). Un tel système n'est, en effet, que la transfiguration du problème bien connu d'une ligne électrique court-circuitée, formée d'une succession de tronçons variés.

Soient A_{n-1} l'amplitude de l'angle décrit par la section initiale du $n^{\text{ième}}$ tronçon (du côté du bout libre de l'arbre), et A_n l'angle décrit par la section terminale (du côté du volant), A_x l'angle décrit par un point intermédiaire situé à la distance x de l'entrée du tronçon; soient de même G_{n-1}, G_n et G_x les amplitudes des couples de torsion mesurés aux deux bouts du tronçon et en un point x, Q le couple par unité de longueur du tronçon et dont l'intégrale pour le tronçon sera Γ_n : les relations applicables sont (10) et (11) dans lesquelles H_n et ν_n seront les constantes applicables *à ce tronçon n*.

A l'entrée du tronçon, (8) et (9) donnent

$$(10)\qquad a\,\mathrm{ch}\,\varpi_n = A_{n-1} + H_n;$$

$$(11)\qquad a\,\mathrm{sh}\,\varpi_n = \frac{G_{n-1}}{gi_l\nu_n},$$

$$(12)\qquad \mathrm{th}\,\varpi_n = -\frac{G_{n-1}}{gi_l\nu_n(A_{n-1}+H_n)};$$

ϖ_n étant connu par (12), on élimine a dans (8) et (9) par (10) ou (11); d'où

$$(13)\qquad H_n + A_x = (H_n + A_{n-1})\frac{\mathrm{ch}(\nu_n x + \varpi_n)}{\mathrm{ch}\,\varpi_n};$$

$$(14)\qquad G_x = G_{n-1}\frac{\mathrm{sh}(\nu_n x + \varpi_n)}{\mathrm{sh}\,\varpi_n} = -gi_l\nu_n(H_n + A_{n-1})\,\mathrm{th}(\nu_n x + \varpi_n).$$

Au bout du tronçon d'arbre fictif considéré de longueur l_n, il suffit de remplacer x par l_n pour obtenir les valeurs de A_n et G_n :

$$(15)\qquad H_n + A_n = (H_n + A_{n-1})\frac{\mathrm{ch}(\nu_n l_n + \varpi_n)}{\mathrm{ch}\,\varpi_n};$$

$$(16)\qquad G_n = G_{n-1}\frac{\mathrm{sh}(\nu_n l_n + \varpi_n)}{\mathrm{sh}\,\varpi_n} = -gi_l\nu_n(A_n + H_n)\,\mathrm{th}(\nu_n l_n + \varpi_n).$$

On peut ainsi, en partant de l'angle A_0 à l'extrémité libre de l'arbre calculer successivement (au moyen des valeurs correspondantes des H et

des ν) tous les angles et les couples de torsion au point de soudure des différents tronçons jusqu'à l'autre extrémité de l'arbre et obtenir ainsi le rapport $\frac{A_n}{A_0}$ entre les angles des deux bouts.

Le volant, qui joue le même rôle qu'une forte bobine d'induction à l'entrée d'une ligne électrique, peut contribuer à établir une résonance imparfaite même si l'arbre n'atteint pas par lui seul la longueur du quart d'onde; c'est d'ailleurs l'inertie I du volant qui détermine la valeur absolue des amplitudes A_0, A_1, A_n dont on a calculé ci-dessus les rapports. Pour cela il suffit, comme je l'ai indiqué précédemment, d'exprimer que les valeurs de A_n, G_n au bout de l'arbre voisin du volant satisfont à la condition

$$(17)\qquad \omega^2 I A_n + G_n = 0.$$

En éliminant A_{n-1} et A_n entre les équations (16) et (17), on obtient

$$(18)\qquad A_n + N_n = \frac{N_n}{\dfrac{1 - g i_l \nu_n \operatorname{th}(\nu_n l_n + \varpi_n)}{\omega^2 I}},$$

et l'on connaît par conséquent l'amplitude réelle de A_n; d'où l'on peut, par (15), déduire la valeur de A_{n-1}; en redescendant ainsi le long des tronçons jusqu'à l'origine on arrivera à connaître tous les angles jusqu'à A_0.

En pratique, l'application serait malheureusement trop laborieuse; une première simplification consiste à négliger l'amortissement (c'est-à-dire à faire $\xi = 0$); ν se réduit à jp en posant, comme précédemment, $p = \omega\sqrt{\frac{\rho i}{g i_l}}$; les fonctions trigonométriques ch νx et sh νx, th νx, sont alors remplacées par $\cos px$, $-\sin px$, $-\operatorname{tang} px$; ϖ et H se réduisent à des valeurs réelles $\left(H = \frac{q}{\omega^2 \rho_1} = \frac{\Sigma\Gamma_n}{I_a}\right)$ en appelant I_a l'inertie de l'arbre.

Une seconde approximation, qui m'a paru également nécessaire, a été de remplacer l'arbre tronçonné par un arbre uniforme d'un seul tronçon, en remarquant que ϖ est nul (parce que $C_0 = 0$), les équations (13) et (14) se réduisent au seul système :

$$(19)\qquad A_x + \frac{\Gamma_n}{\omega^2 I_a} = \left(A_0 + \frac{\Sigma\Gamma_n}{\omega^2 I_a}\right)\cos px,$$

$$(20)\qquad G_x = R\left(A_0 + \frac{\Sigma\Gamma_n}{\omega^2 I_a}\right)\sin px$$

dans lequel $\Sigma\Gamma_n$ représente l'ensemble des couples harmoniques synchrones appliqués aux différentes manivelles et $R = a\sqrt{i i_l \rho g}$.

A l'extrémité de l'arbre, si l'on fait $x = l$, on trouve les valeurs correspondantes A_n et G_n qui doivent satisfaire à l'équation (17); on en déduit par des éliminations convenables, en rappelant que $lq = \Sigma\Gamma_n$ et $l\rho i =$ l'inertie totale I_a de l'arbre,

$$(21)\qquad A_l = -\frac{\dfrac{q}{\omega^2 \rho i}}{1 + \dfrac{\omega^2 I}{\tan p l}} = \frac{\dfrac{1}{I_a}\Sigma\Gamma_n}{1 + \dfrac{\omega^2 I}{R \tan p l}},$$

$$(22)\qquad G_l = \frac{\dfrac{q I}{\rho i}}{1 + \dfrac{\omega^2 I}{R \tan p l}} = \frac{\dfrac{1}{I_a}\Sigma\Gamma_n}{1 + \dfrac{\omega^2 I}{R \tan p l}},$$

et l'on en déduit en un point quelconque de l'arbre :

$$(24)\qquad A_x + \frac{\Gamma_n}{\omega^2 I_a} = \frac{\dfrac{1}{I_a}\Sigma\Gamma_n}{\omega^2 I_2 \cos p l + R \sin p l} \cos p x, \quad (^1)$$

$$(25)\qquad G_x = R\,\frac{\dfrac{1}{I_a}\Sigma\Gamma_n}{\omega^2 I \cos p l + R \sin p l} \sin p x = \frac{\dfrac{1}{I_a}\Gamma_n}{\sin p l + \dfrac{\omega^2 I_2}{R}\cos p l} \sin p x.$$

Au bout de l'arbre, l'amplitude maxima s'en déduit en faisant $x = 0$.

Il y a résonance quand le dénominateur d'une de ces équations est nul, c'est-à-dire, en remplaçant R par sa valeur, quand

$$(26)\qquad \sqrt{l i_1 \rho g}\, \tan \omega \sqrt{\frac{i\rho}{g i_1}}\, l + \omega I = 0.$$

C'est l'équation de résonance que j'ai donnée précédemment [2]. On remarquera d'ailleurs, d'après l'équation (21), dont le dénominateur n'est jamais

---

(1) Par suite d'un lapsus d'inattention dans l'équation (6) de cette Note du 2 janvier 1924, où le dernier terme du second membre aurait dû être écrit $\frac{q}{\omega^2 \rho i}$, les équations (10), (11) et (12) présentent des termes omis $\left(\text{notamment l'oubli d'un terme } + \frac{\Gamma_n}{\omega^2 l \rho i} \text{ au premier membre}\right)$ qui n'entraînent d'ailleurs *aucune modification* en ce qui concerne l'équation de résonance qui était le but de ma recherche; le lecteur est prié de remplacer ces équations (10), (11) et (12) par les équations (21), (22), (24) de la présente Note.

(2) *Comptes rendus*, t. **178**, 1924, p. 48.

nul, que le point de l'arbre qui subit le maximum de fatigue et de torsion ne sera pas en général le point $x = l$, mais un point intermédiaire x pour lequel G_x atteint sa valeur finie maxima.

Si l'on remplace $i\rho$ par sa valeur I_a et gi_l par sa valeur C, en appelant C le couple de torsion de l'ensemble de l'arbre, (26) prend la forme équivalente

$$(27) \qquad \sqrt{I_a C} \operatorname{tang} \omega \sqrt{\frac{I_a}{C}} + \omega I = 0,$$

en appelant ω la vitesse, I_a et I les inerties du moteur et du volant.

MINÉRALOGIE. — *Sur une transformation du diamant.* Note de MM. G. **Friedel** et G. **Ribaud**.

Bien que le diamant appartienne au système cubique, ses cristaux de toutes provenances montrent une certaine biréfringence, irrégulièrement répartie, mais semblant toujours présente. Les caractères de cette biréfringence, et particulièrement la variation continue des sections principales, entraînant l'existence de deux types de points fixes non biréfringents autour desquels pivotent les lignes noires observées entre nicols, excluent l'interprétation de la biréfringence par le mimétisme et obligent à la considérer comme due à des déformations continues d'une substance originellement isotrope.

D'autre part, l'anisotropie du diamant est extrêmement compliquée. La densité des points fixes y est beaucoup plus grande que, par exemple, dans un petit fragment de sel gemme ou de verre isolé, chauffé directement et aussi irrégulièrement que possible dans une flamme, puis refroidi rapidement dans l'air ou par trempe. Il semble par suite impossible d'expliquer la biréfringence du diamant, forcément inclus dans une grande masse de roches, par le simple effet d'un refroidissement inégal de la roche mère, ce refroidissement, si brusque qu'il ait pu être géologiquement, ayant été nécessairement très lent par rapport à celui d'un petit fragment de matière isolé. Des actions mécaniques extérieures suffiraient moins encore à rendre compte de la répartition si complexe de la biréfringence. On est ainsi conduit à chercher dans le diamant lui-même la cause des déformations qui ont causé sa biréfringence. Il semble nécessaire de recourir à une transformation polymorphique, accompagnée d'un changement de volume, trans-

formation que le diamant subirait à une température où sa plasticité, qui est nulle à froid, serait suffisante pour qu'il pût garder des déformations permanentes. Cette transformation se produirait sans doute au refroidissement, avec un certain retard, et, comme il arrive en pareil cas, s'amorcerait en un ou plusieurs points pour se propager ensuite irrégulièrement dans toute la masse en donnant naissance à des déformations pouvant être très complexes.

Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse, en chauffant le diamant au moyen d'un four à courants induits de haute fréquence, les températures étant mesurées à l'aide d'un pyromètre optique à coin absorbant. L'extrême souplesse de ce moyen de chauffage s'est trouvée être nécessaire au succès de la recherche, car la transformation très rapide du diamant en graphite au voisinage du point intéressant aurait masqué la transformation polymorphique si nous avions employé tout autre système moins rapide et moins aisément réglable. Les températures ont pu être réglées et mesurées à moins de 5° près de l'échelle pyrométrique adoptée, et le maximum maintenu seulement quelques secondes lorsque cela a été nécessaire, les températures voisines de 1900° ayant été atteintes en 5 minutes environ.

Chauffé dans un petit creuset de graphite, le diamant n'a jamais montré la moindre trace de combustion. Dès 1500° il commence à subir le noircissement superficiel signalé par divers auteurs. Le phénomène est absolument régulier. Si quelques expérimentateurs ne l'ont pas observé, c'est qu'il ne porte que sur une pellicule mince qui, lorsque le diamant est chauffé en atmosphère oxydante, brûle à mesure qu'elle noircit. Une combustion de quelques secondes dans la flamme oxydante d'un Bunsen suffit pour brûler la pellicule noircie et rendre le diamant incolore.

Cette couche noircie, qui reste longtemps translucide, n'est pas du graphite, mais du diamant contenant une faible proportion de graphite. Elle reste brillante à la surface, dure, et les réactifs oxydants du graphite ne la décolorent pas.

Quand la température dépasse 1800°, et est maintenue quelques minutes, la transformation en graphite devient plus active, mais uniquement le long des arêtes vives. Le long des arêtes, notamment sur les bords d'une lamelle de clivage, il se produit un foisonnement de graphite tendre et incohérent, formant bordure saillante autour de la partie plane de la lame qui, elle, ne subit que la transformation lente ci-dessus décrite.

Jusqu'à 1850-1865°, une lame de clivage dont on a préalablement dessiné à la chambre claire, entre nicols, les bandes noires de biréfringence, ne

montre, après refroidissement, puis blanchissement par combustion de la pellicule noircie et observation dans un liquide de fort indice, aucun changement perceptible de ces bandes.

Vers 1875-1880°, les bandes noires sont encore conservées dans leur tracé général, mais subissent par endroits des déformations. C'est la manifestation d'une plasticité qui, jusque-là, était sensiblement nulle, et qui à cette température devient suffisante pour que le relâchement des tensions internes modifie d'une façon appréciable les déformations.

Dès que l'on dépasse une température T, que nos mesures fixent à 1885 ± 5°, le diamant éclate en un nombre variable de fragments, limités par des plans de clivage octaédriques. Cet éclatement a lieu avec une parfaite régularité dès que T est dépassée, et ne s'est jamais produit au-dessous de T. Il se produit même pour de très petits fragments de clivage de moins de 2^{mm}. En même temps, si l'on parvient (comme nous l'avons fait trois fois) à repérer les fragments après les avoir décolorés comme précédemment, on constate que les bandes noires de biréfringence y ont subi, cette fois, un complet bouleversement. On a donc, selon toute apparence, atteint à 1885° la transformation accompagnée d'un changement de volume qui se manifeste par l'éclatement et par le bouleversement des plages biréfringentes.

Mais cette observation n'est possible qu'à la condition de réduire à quelques secondes le séjour de la lame de diamant au-dessus de T. En effet, dès que ce point est dépassé, la transformation en graphite s'accélère beaucoup. En une minute ou deux, si la température est restée voisine de T, en quelques secondes si elle a dépassé notablement 1900°, la transformation en graphite, avec gonflement considérable de la masse, est complète. Il est à noter que l'éclatement *précède* la transformation rapide en graphite. Mais il est naturel qu'il l'accélère, en multipliant les arêtes vives; et il semble bien qu'en outre, la nouvelle forme que prend le diamant au-dessus de T soit, en elle-même, plus rapidement graphitisée que celle qui existe au-dessous de T. En tout cas, la transformation polymorphique s'accompagne d'une accélération considérable de la transformation en graphite.

Au-dessus de 1885°, aucun diamant ne peut exister; il se transforme en graphite en une ou deux minutes au plus, et presque instantanément si la température dépasse notablement ce point. C'est du moins ce qui a lieu quand le diamant se trouve en présence d'une atmosphère gazeuse. Il se peut qu'il en soit autrement dans d'autres milieux. Le fait que la graphitisation ne se produit qu'à partir de la surface rend possible, et même vraisemblable, qu'elle soit influencée par la nature du milieu ambiant, et il n'est

pas exclu que le diamant ait pu subsister, ou même se former, à des températures élevées sans se transformer en graphite, à condition d'être baigné dans un milieu convenable où la transformation n'ait pas pu s'amorcer. Comme tous les diamants naturels paraissent avoir passé par la température T, où ils ont acquis leur biréfringence, et ont vraisemblablement cristallisé à une température plus élevée encore, il faut bien qu'à ces températures, contrairement à ce qui a lieu dans les conditions de nos expériences, ils ne se soient pas transformés en graphite.

Une autre difficulté résulte du fait qu'à 1800° le carbone, au moins sous la forme graphite, réduit complètement les roches silicatées. Il est, à première vue au moins, singulier que le diamant, s'il a été porté à 1885° et plus en présence de silicates, dans la kimberlite par exemple, n'ait subi de la part de ces roches aucune corrosion. Mais il se peut que ce ne soit pas dans une roche silicatée que le diamant ait passé par ces hautes températures. Nos constatations, qui soulèvent plus d'énigmes qu'elles n'en résolvent, ne nous permettent pas, quant à présent, de proposer une solution à ces difficultés.

BIOLOGIE. — *Sur la transmissibilité d'un caractère somatique acquis (cataracte de Lapins).* Note [1] de MM. L. Cuénot, R. Lienhart et P. Vernier.

Dans une série d'expériences remarquables, Guyer et Miss E. A. Smith [2] ont provoqué l'apparition, chez des embryons de Lapins, d'un caractère somatique consistant en une altération de l'œil; ils utilisent deux méthodes :

1° Injection à la mère, avant et pendant les premiers temps de la gestation, d'un sérum anticristallin (provenant de Poules préparées avec des cristallins de Lapins comme antigène); 2° préparation directe de la mère par injection de broyage de cristallins de jeunes Lapins, ce qui théoriquement revient au même, c'est-à-dire provoque dans la mère la formation d'un anticorps cristallinien, ou cristallolysine. A la suite de ces traitements, quelques petits, peu nombreux, naissent avec des yeux altérés, notamment avec des cataractes (4 sur 61 petits pour la première méthode; 2 sur 54 pour la seconde); ces six petits proviennent de trois mères différentes, non parentes, sur un assez grand nombre de Lapines qui ont subi le traitement.

---

(1) Séance du 24 mars 1924.

(2) Guyer et Smith, *Further studies on inheritance of eye defects induced in rabbits* (*Journ. of exp. Zoology*, t. 38, 1924, p. 449).

Jusque-là, rien qui, théoriquement, soit anormal ou nouveau : la crystallolysine, injectée à la mère ou fabriquée par elle-même, peut passer à travers le placenta et impressionner spécifiquement les yeux en voie de développement des fœtus. Il est assez bizarre, mais non inexplicable, qu'il y ait somme toute si peu de réussites, et que les cristallins des mères Lapines injectées ne présentent aucune modification, comme si l'anticorps ne les atteignait pas.

De nombreuses expériences de contrôle ont prouvé à Guyer et Smith qu'il n'apparaît jamais d'anomalies cristalliniennes chez des Lapins provenant de mères injectées de substances variées ne renfermant pas l'anticorps spécifique.

Il y a dans la littérature des observations que ces expériences éclairent, par exemple celle bien connue de Le Hello (1) :

Une jument eut, par choc contre un arbre, une contusion de l'œil gauche qui amena une atrophie du globe oculaire; au moment où elle fut blessée, la jument était pleine depuis 6 semaines; la pouliche à laquelle elle donna naissance, 9 mois et demi après l'accident, naquit avec un œil gauche ne dépassant pas le volume d'une lentille, l'œil droit étant apparemment sain. On peut penser que l'œil de la mère, en se résorbant, a provoqué la formation d'un anticorps oculaire, qui a réagi sur l'un des yeux (pourquoi un seul?) en voie de développement du fœtus qu'elle portait.

Mais voici qui est nouveau : le caractère somatique acquis par les fœtus de Lapin *s'est montré héréditaire;* il a réapparu d'une façon d'abord très irrégulière dans la génération suivante, née du croisement de Lapins à yeux plus ou moins défectueux; puis l'hérédité est allée en se renforçant, si bien qu'à la troisième ou quatrième génération sélectée Guyer et Smith ont obtenu des portées de 4, 5, 7 petits, tous aveugles. Ceci est un résultat d'une importance capitale : c'est la première fois qu'un caractère somatique acquis se transmet avec cette certitude et *qu'un lien* (*l'anticorps*) *est établi entre un organe touché et sa représentation dans le germe;* il faut bien, en effet, que quelque chose dans le patrimoine héréditaire des fœtus ait été touché *spécifiquement* par la cristallolysine des mères; ce quelque chose ne peut être qu'une particule qui est « représentative » du cristallin (déterminant chimique). L'un de nous (2) a développé ailleurs les conséquences considérables qui découlent de ces faits.

---

(1) Voir ANTHONY, *Le déterminisme et l'adaptation morphogiques en biologie animale* (*Arch. de Morphologie*, fasc. 14, 1923, p. 88.

(2) L. CUÉNOT, *L'hérédité des caractères acquis* (*Revue générale des Sc.*, t. 32, 1921, p. 544).

Nous avons tenté de les vérifier par une autre méthode ([1]) qui, entre les mains de Duerst avec le Cobaye comme matériel, paraît avoir donné des résultats comparables à ceux annoncés par Guyer et Smith. Nous intoxiquons des Lapines gestantes avec de la naphtaline : les mères deviennent souvent aveugles par cataracte; les embryons sont *toujours* touchés et naissent *tous* avec une cataracte; pendant plusieurs mois après la naissance, les accidents oculaires évoluent de façon variée jusqu'à atrophie de l'œil (il doit donc, d'après les idées émises plus haut, se former des anticorps oculaires). Nous avons croisé deux Lapins, frère et sœur de même portée, rendus ainsi aveugles pendant leur vie intra-utérine; ils ont donné 24 petits, *tous à yeux absolument normaux*. Jusqu'ici le caractère somatique acquis ne paraît donc pas transmissible, bien que les deux parents le présentent au maximum.

Voici une autre observation, plus intéressante encore : Guyer et Smith n'ont jamais vu de malformations oculaires chez les Lapins non traités, tandis qu'ils en trouvent six cas sur 115 petits nés de mères renfermant des anticorps. Or nous venons d'en constater un cas avec certitude : un couple à yeux absolument normaux (le mâle est un Bleu de Beveren, la femelle, un Géant Normand gris lièvre), observé dans l'élevage d'une maison particulière, a donné huit petits, sur lesquels deux présentent des cataractes certaines, l'un aux deux yeux, l'autre à l'œil gauche seulement; ces cataractes capsulaires postérieures, presque totales, sont analogues à la fois à nos cataractes naphtaliniques et à des cataractes humaines d'hérédo-syphilitiques. Nous soupçonnons, sans pouvoir l'affirmer absolument, que la mère (morte maintenant) était atteinte de la syphilis des Lapins (*Treponema cuniculi*); et l'on est en droit de se demander si dans l'élevage de Guyer et Smith, les trois Lapines préparées qui ont donné des résultats n'étaient pas syphilitiques, ou si, lointainement, elles n'ont pas eu des ancêtres syphilitiques responsables des dystrophies cristalliniennes.

Cependant, nous ne prétendons pas que notre expérience négative avec la naphtaline, ni cette observation de cataracte, suffisent pour infirmer les résultats de Guyer et Smith; elles montrent seulement les difficultés de

---

([1]) Cuénot, Lienhart et Mutel, *Expériences montrant la non-hérédité d'un caractère acquis* (*Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 611). — Lienhart et Mutel, *Troubles oculaires produits chez le Lapin par l'intoxication naphtalinique, Technique* (*C. R. Soc. de Biologie*, t. 88, 1923, p. 765).

la question. Nous suggérerons même, à titre d'hypothèse de travail, une théorie reliant les faits (en admettant qu'ils soient tous valables) : la toxine syphilitique d'une mère A, ou bien la naphtaline, provoquerait une cataracte en agissant sur l'œil en voie de développement d'un fœtus B; puis cette cataracte pourrait être l'origine d'un anticorps qui, à son tour, toucherait spécifiquement, dans les cellules sexuelles de B, le déterminant cristallinien. Par ce mécanisme, des anomalies oculaires pourraient apparaître dans la génération suivante C.

MICROBIOLOGIE. — *Multiplicité des races du bacille de Weeks. Fréquence de ce microbe sur la conjonctive humaine en dehors de la conjonctivite aiguë.* Note [1] de MM. **Charles Nicolle**, **P. Durand** et **E. Conseil**.

I. Dans deux Notes antérieures [2], nous avons montré qu'il était possible de vacciner préventivement l'homme contre la conjonctivite aiguë à bacilles de Weeks, soit au moyen d'un vaccin (cultures mortes), soit par un sérum spécifique. Notre conclusion était que ces moyens pouvaient être utilisés comme arme dans la lutte antitrachomateuse, en permettant d'éviter aux trachomateux une infection surajoutée, souvent grave.

Avant de passer à l'application, nous devions chercher si les résultats, observés dans une expérimentation qui n'avait porté que sur une seule souche de bacilles de Weeks, se montreraient les mêmes lorsqu'on emploierait, pour l'épreuve, des échantillons autres du même microbe. Des recherches, dirigées du côté des agglutinines, faisaient pressentir des différences entre les divers bacilles de Weeks, isolés par nous. Les expériences ont confirmé cette impression.

Soient les races W, F, Q; les deux premières très virulentes, la seconde un peu moins.

Immunisation par vaccin homologue (W contre W). — Quatre essais; le vaccin est inoculé à deux reprises, deux fois par voie veineuse, deux par voie sous-cutanée; l'épreuve virulente est pratiquée quinze jours après la seconde inoculation. L'immunité a été constatée les quatre fois.

Immunisation par vaccin hétérologue. — 1° W contre F : quatre essais, un cas d'immunisation formelle, un cas douteux (réaction très légère), deux

(1) Séance du 24 mars 1924.
(2) *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 382, et t. 178, 1924, p. 52.

échecs. 2° W contre Q : un seul essai concluant (immunité). 3° Le bacille de Pfeiffer, voisin par certains caractères du bacille de Weeks, ne vaccine pas contre lui.

Immunisation par le sérum. — Ce sérum a été préparé par inoculation au mouton de deux souches assez différentes (W et C). Il s'est montré actif (immunisant) deux fois sur deux essais contre W ; une fois sur un essai contre Q. Par contre, il n'a pas empêché la contamination naturelle d'enfants en milieu épidémique familial par un échantillon très différent de W et C.

Toutes nos expériences ont comporté des témoins.

II. Nous avions antérieurement noté la longue persistance du bacille de Weeks sur la conjonctive humaine après conjonctivite ou même simple dépôt de cultures chez les vaccinés. Dans les deux cas, un délai de 47 jours avait été relevé. Nous avons observé, depuis, des délais de 63 et 77 jours en cas de conjonctivite antérieure. En général, chez les vaccinés, la persistance est moins longue.

III. Ces deux faits : existence de races multiples, longue persistance du microbe devaient donner à penser que le bacille de Weeks était sans doute plus répandu qu'on ne le supposait et qu'il devait se rencontrer sur la conjonctive humaine en dehors de la conjonctivite aiguë.

Nous l'y avons recherché (en février-mars, c'est-à-dire à une époque où la conjonctivite aiguë est rare à Tunis) en même temps que le diplobacille de Morax, sur 59 malades divers de la clinique ophtalmologique de M. Cuénod. Pour la recherche de ces deux microbes, nous possédons des milieux électifs, la gélose au sang cuit pour le Weeks, le sérum coagulé pour le Morax.

De nos 59 sujets, 5 doivent être mis à part, ils présentaient une conjonctivite aiguë, cliniquement analogue à celle que cause le Weeks ; celui-ci pourtant y faisait défaut. Les 54 autres doivent être rangés en trois catégories :

1° *Quatre malades atteints d'une conjonctivite subaiguë du type Morax.* Chez deux, nous avons rencontré à la fois le Morax et le Weeks, chez un le Weeks seul, chez le dernier ni l'un ni l'autre.

2° *Vingt-six malades présentant une réaction conjonctivale banale ou très légère*, souvent greffée sur un trachome, ont donné une fois Weeks et Morax, six fois Weeks seul, une fois Morax seul.

3° *Vingt-quatre malades atteints de maladies diverses des yeux, mais sans réaction conjonctivale :* deux fois le Weeks et le Morax associés, deux fois le Weeks seul.

Si nous n'envisageons que les trachomateux, sept fois sur vingt et un examens, nous avons rencontré le Weeks.

Il est à noter que, généralement, les cultures du Weeks et du Morax étaient abondantes et que le Morax, cinq fois sur six, a été rencontré associé au Weeks. Dans un seul cas de cette enquête nous avons recherché la virulence de ces microbes (cas appartenant cliniquement au type Morax), Weeks et Morax isolés étaient dépourvus de virulenee.

IV. Conclusions. — 1° Il existe en Tunisie des races multiples du bacille de Weeks. Les vaccins et sérums à employer pour la prévention de la conjonctivite aiguë devront donc être préparés avec plusieurs échantillons de ce microbe, choisis parmi les plus éloignés.

2° Le bacille de Weeks se rencontre fréquemment (un quart des cas) en dehors de la conjonctivite aiguë chez les malades atteints d'affections oculaires diverses. Il sera bon de chercher le rôle que peuvent jouer ces microbes, en apparence saprophytes, dans l'étiologie de la conjonctivite aiguë. Il sera bon de déterminer aussi leurs rapports avec le bacille de Pfeiffer.

ÉLECTIONS

Par la majorité absolue des suffrages, M. **E. Quénu** est réélu membre de la *Commission supérieure des maladies d'origine professionnelle.*

CORRESPONDANCE.

M. le **Président du Franklin Institute** invite l'Académie à se faire représenter à la célébration du centenaire de la fondation de cet établissement à Philadelphie, le 17 septembre 1924.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Index generalis. Annuaire général des Universités*, publié sous la direction de R. de Montessus de Ballore (1923-1924).

2° J. Rieux. *Hématologie clinique.* (Présenté par M. H. Vincent.)

3° *Report on the Danish oceanographical expeditions* 1908-1910 *to the mediterranean and adjacent seas*, publié par JOHS. SCHMIDT, nos 1 à 7. (Présenté par M. P. Joubin.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les substitutions linéaires.* Note [1] de M. A. VAKSELJ, présentée par M. J. Hadamard.

On sait qu'un groupe de substitutions linéaires qui admet un cercle invariant ne peut pas par cela même contenir des substitutions loxodromiques. Il est maintenant intéressant de voir que l'absence de telles substitutions caractérise déjà complètement ces groupes. Pour cela, voyons quelles sont les conditions pour qu'un groupe dérivant d'un nombre fini n de substitutions nonloxodromiques admette un cercle invariant. Ce dernier problème a été abordé par M. Klein [2] qui au fond demande, pour que deux substitutions elliptiques laissent un cercle invariable, que le rapport anharmonique des quatre points fixes soit réel. L'interprétation géométrique de ce résultat est évidente et sa généralisation est immédiate. Mais on peut encore de beaucoup simplifier cette condition.

La propriété fondamentale des substitutions linéaires est de transformer un cercle quelconque

$$az\bar{z} + bz + \bar{b}\bar{z} + c = 0$$

du plan z en un autre dont les nouvelles coordonnées a', b', $\overline{b'}$, c' sont liées aux anciennes par des relations linéaires et homogènes [3]. On voit par là qu'il existe un lien simple entre le groupe linéaire et le groupe projectif de l'espace homogène $(a, b, \bar{b}, c)$ qui laisse invariante la quadrique $b\bar{b} - ac = 0$ [4]. Un faisceau de cercles et son faisceau orthogonal dans le plan z ont pour image dans l'espace homogène $(a, b, \bar{b}, c)$ deux droites, conjuguées par rapport à la quadrique absolue $b\bar{b} - ac = 0$.

Prenons d'abord une substitution linéaire S :

$$S = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}, \qquad \alpha\delta - \beta\gamma = 1,$$

---

(1) Séance du 24 mars 1924.

(2) *Math. Annalen*, t. 64, 1907, p. 187.

(3) FRICKE-KLEIN, *Automorphe Funktionen*, t. 1 (*F. K. I.*), 1897, p. 453.

(4) *F. K. I.*, 1897, p. 497.

faisant correspondre au point $(a, b, \bar{b}, c)$ le point $(a', b', \bar{b}', c')$ qui n'est un point fixe que si l'on a

$$a' = \rho a, \quad b' = \rho b, \quad \bar{b}' = \rho \bar{b}, \quad c' = \rho c.$$

Cela nous donne pour ρ les deux conditions suivantes :

$$(1) \qquad \rho^2(b\bar{b} - ac) = b'\bar{b}' - a'c' = b\bar{b} - ac,$$

$$(2) \qquad \rho^4 - I\bar{I}\rho^3 + (I^2 + \bar{I}^2 - 2)\rho^2 - I\bar{I}\rho + 1 = 0,$$

l'équation (2) étant l'équation caractéristique de la substitution

$$(a, b, \bar{b}, c;\ a', b', \bar{b}', c'),$$

I désignant le module $\alpha + \delta$ de la substitution S, $\bar{I}$ l'imaginaire conjuguée de I. Si nous voulons que le cercle invariable ait un rayon non nul, on trouve $\rho^2 = 1$ et, par suite suivant les deux cas $\rho = +1$ et $\rho = -1$,

$$(3) \qquad (I - \bar{I})^2 = 0 \quad \text{ou} \quad (I + \bar{I})^2 = 0.$$

On appelle les substitutions dont le module I est réel des substitutions nonloxodromiques de première espèce, et celles dont I est purement imaginaire nonloxodromiques de seconde espèce. Les unes et les autres laissent invariable dans l'espace $(a, b, \bar{b}, c)$ point par point toute une droite dont les coordonnées sont respectivement pour les deux cas $\rho = +1$ et $\rho = -1$:

$$(4) \quad X_1 = \alpha - \bar{\alpha}, \quad X_2 = -\bar{\beta}, \quad X_3 = \beta, \quad L_1 = \alpha - \bar{\delta}, \quad L_2 = \bar{\gamma}, \quad L_3 = \gamma;$$

$$(5) \quad X = \alpha + \bar{\alpha}, \quad X_2 = \bar{\beta}, \quad X_3 = \beta, \quad L_1 = \alpha + \bar{\delta}, \quad L_2 = -\bar{\gamma}, \quad L_3 = \gamma.$$

Il est maintenant aisé d'en déduire la condition pour que deux substitutions nonloxodromiques laissent un même cercle invariable. En effet l'application de la formule bien connue

$$\sum_{i=1}^{3} (X'_i L_i + X_i L'_i) = 0$$

nous donne immédiatement pour les trois combinaisons possibles des cas $\rho = 1$ et $\rho = -1$:

$$(6) \qquad I_{12} - \bar{I}_{12} = 0 \quad \text{ou} \quad I_{12} + \bar{I}_{12} = 0,$$

I_{12} désignant le module du produit $S_1 S_2$ des deux substitutions S_1, S_2 :

$$I_{12} = \alpha_{12} + \delta_{12} = \alpha_1 a_2 + \delta_1 \delta_2 + \beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2.$$

On a le théorème :

La condition nécessaire et suffisante pour que deux substitutions nonloxodromiques laissent un cercle invariable est que leur produit soit aussi une substitution nonloxodromique.

Ce théorème a été donné dans le cas des deux substitutions elliptiques par M. Plemelj, et il fut généralisé ensuite par M. Plemelj et moi. C'était notamment par la considération des substitutions nonloxodromiques de seconde espèce que je fus conduit à la démonstration ci-dessus. Enfin, je dois citer une proposition de M. Schilling (¹), — d'ailleurs sans influence dans ces recherches qui donne, dans certains cas spéciaux, des résultats analogues.

Dans le cas de trois substitutions nonloxodromiques je suis arrivé au théorème suivant :

Les trois substitutions nonloxodromiques de première espèce S_1, S_2, S_3 *laissent un même cercle invariable, si les modules* I_{12}, I_{23}, I_{123} *sont réels et vérifient en même temps l'inégalité*

$$(I_1 I_3 + I_2 I_{123} - I_{12} I_{23})^2 - 4[I_1^2 + I_2^2 + I_3^2 + I_{12}^2 + I_{23}^2 + I_{123}^2 + I_1 I_2 I_3 I_{123} - I_{23}(I_1 I_{123} + I_2 I_3) - I_{12}(I_3 I_{123} + I_1 I_2) - 4] \geqq 0.$$

Une conséquence immédiate des deux théorèmes précédents est le suivant annoncé au début de cette Note :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un groupe de substitutions linéaires admette un cercle invariant est qu'il ne contienne pas de substitutions loxodromiques.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une théorie nouvelle des problèmes d'intégration.* Note de M. E. Vessiot, présentée par M. E. Goursat.

L'intégration d'un système complet d'équations linéaires homogènes aux dérivées partielles équivaut à celle d'un système de Pfaff complètement intégrable. Je voudrais résumer ici une théorie qui équivaut, dans le cas le plus général, à la théorie des systèmes de Pfaff due à M. Cartan. La terminologie mettra en évidence le parallélisme des deux théories, qui, du point de vue géométrique, ont des origines dualistiques.

1. J'appelle *faisceau de transformations infinitésimales*, de degré r, l'en-

(¹) *Math. Annalen*, t. 44, 1893, p. 190.

semble de toutes les transformations $U = u_1 X_1 + \ldots + u_r X_r$, où $X_1, \ldots, X_r$ sont des transformations indépendantes (¹) données, et $u_1, \ldots, u_r$ des fonctions arbitraires des variables $x_1, \ldots, x_n$ considérées. Introduisant $s = n - r$ transformations arbitraires $Z_1, \ldots, Z_s$, on a des *formules de structure*

$$(X_i, X_k) \equiv C_{i,k,1} Z_1 + \ldots + C_{i,k,s} Z_s \quad (\text{mod } X_1, \ldots, X_r) \quad (i, k = 1, 2, \ldots, r).$$

Les seconds membres fournissent un certain nombre de transformations indépendantes qui, associées à $X_1, \ldots, X_r$, définissent le *faisceau dérivé* du faisceau donné $\mathfrak{F}$. Ce dérivé fournit de nouvelles formules de structure, et ainsi de suite. Si $\mathfrak{F}$ coïncide avec son dérivé, il est dit *complet*. Si le *dernier dérivé* de $\mathfrak{F}$ est de degré n' inférieur à n, on peut, par l'intégration d'un système complet, ramener $\mathfrak{F}$ à ne dépendre *effectivement* que de n' variables.

Deux transformations de $\mathfrak{F}$ sont dites *en involution*, si leur crochet fait partie du faisceau. La condition d'involution est bilinéaire (homogène) par rapport aux coordonnées $(u_1, \ldots, u_r)$ des deux transformations. Une transformation de $\mathfrak{F}$ est *distinguée* si elle est en involution avec toute transformation de $\mathfrak{F}$: c'est dire qu'*elle laisse le faisceau $\mathfrak{F}$ invariant.* S'il en existe, leur ensemble est un *sous-faisceau* complet.

Une *involution* de $\mathfrak{F}$ sera un sous-faisceau à transformations deux à deux en involution. Partant de U, où $u_1, \ldots, u_2$ sont laissés indéterminés, imposons à $V = v_1 X + \ldots + v_r X_r$ la condition d'être en involution avec U; s'il n'en résulte aucune condition pour les u_i seuls, et si cela donne un nombre q_1 d'équations indépendantes (en $v_1, \ldots, v_r$) inférieur à $r - 1$, le faisceau $\mathfrak{F}$ sera dit *involutif, d'ordre* 2, et l'on aura ainsi son *involution générale de degré* 2. Imposons alors à $W = w_1 X_1 + \ldots + w_r X_r$ la condition d'être en involution avec U et V; s'il n'en résulte aucune relation nouvelle entre les u_i et v_i seuls, et si cela donne un nombre q_2 d'équations indépendantes (en $w_1, \ldots, w_r$) inferieur à $r - 2$, le faisceau $\mathfrak{F}$ sera dit *involutif, d'ordre* 3, et l'on aura ainsi son *involution générale de degré* 3. Et ainsi de suite....

Le *genre* d'un faisceau est son ordre maximum d'involutivité; les nombres $q_1, q_2, \ldots$ sont ses *indices d'involutivité.* Une transformation de $\mathfrak{F}$ est *singulière* si, en écrivant que V est en involution avec elle, on obtient moins de

---

(¹) J'entends par là que les $X_k = \sum_\alpha \xi_{k\alpha}(x_1, \ldots, x_n) \frac{\partial f}{\partial x_\alpha}$ sont des formes en $\frac{\partial f}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial f}{\partial x_n}$ indépendantes.

q_1, équations indépendantes (en $v_1, \ldots, v_r$). Les *involutions singulières* se définissent de même.

2. Une multiplicité, à p dimensions, de l'espace $x_1, \ldots, x_n$ sera dite une *intégrale* de $\mathcal{F}$, si elle admet p transformations de $\mathcal{F}$ (indépendantes). Une *intégrale complète* sera constituée par ∞^{n-p} intégrales à p dimensions. *Intégrer* le faisceau, ce sera en trouver toutes les intégrales. Il suffit, en fait, de trouver les intégrales complètes. Si $\mathcal{F}$ est complet, cela revient à intégrer le système $X_1 = 0, \ldots, X_r = 0$, qui est alors complet. On en conclut qu'*intégrer un faisceau $\mathcal{F}$ quelconque équivaut à en trouver les sous-faisceaux complets*.

On doit les chercher parmi les involutions. Si le faisceau $\mathcal{F}$ est involutif d'ordre p, il a des sous-faisceaux complets de degré p, où figurent, comme arbitraires, $q = r - p$ fonctions de $n - p + 1$ variables, $q - q_1$, fonctions de $n - p + 2$ variables, ..., et $q - q_{p-1}$, fonction de n variables.

Si $\mathcal{F}$ n'est pas involutif d'ordre p, la recherche des intégrales à p dimensions conduit à *prolonger* le faisceau, en introduisant les éléments infinitésimaux successifs d'ordre 1, 2, ... des intégrales. Si ces intégrales existent, on les trouvera soit comme admettant des transformations infinitésimales connues, soit comme intégrales générales d'un faisceau involutif, issu de $\mathcal{F}$ par l'un de ces prolongements successifs.

3. L'identité (utilisée par M. Cartan dans d'autres questions)

$$df = \varpi_1 X_1 + \ldots + \varpi_r X_r + \omega_1 Z_1 + \ldots + \omega_s Z_s$$

montre que l'intégration du faisceau $\mathcal{F}$ équivaut à celle du système de Pfaff

$$\omega_1 = 0, \quad \ldots, \quad \omega_s = 0,$$

et établit la corrélation entre les deux théories.

Quant aux systèmes d'équations aux dérivées partielles, ils se ramènent à la forme résolue

$$\frac{\partial z_k}{\partial x_i} = \zeta_{ki}(x_1, \ldots, x_p; z_1, \ldots, z_m; w_1, \ldots, w_t) \qquad (k = 1, 2, \ldots, m; i = 1, 2, \ldots, p),$$

où $w_1, \ldots, w_t$ sont des inconnues auxiliaires; et leur intégration revient à la recherche des intégrales à p dimensions du faisceau

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{\gamma=1}^{m} \zeta_{\gamma i} \frac{\partial f}{\partial z_\gamma}; \quad \frac{\partial f}{\partial w_j} \qquad (i = 1, 2, \ldots, p; j = 1, 2, \ldots, t).$$

Les *caractéristiques de Cauchy* sont les intégrales du sous-faisceau complet

formé par les transformations distinguées de $\mathcal{F}$. Leur existence dépend de celle de telles transformations. Leur utilisation résulte de la simplification du faisceau, par introduction, comme variables nouvelles, des invariants du sous-faisceau caractéristique.

Les *caractéristiques de Monge* proviennent, éventuellement, de transformations et d'involutions singulières. Elles se présentent comme intégrales de sous-faisceaux (caractéristiques); leurs *invariants* éventuels sont des invariants de ces sous-faisceaux. Les sous-faisceaux caractéristiques se prolongent en même temps que le faisceau donné.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une question de probabilités.* Note [1] de M. J. HAAG, présentée par M. Émile Borel.

Je reviens sur le problème étudié dans une Note antérieure [2].

1. Supposons que *le nombre n des événements devienne infini* et cherchons à déterminer, de la manière la plus générale, la valeur asymptotique de t_k. Posons $\frac{k}{n} = x$ et $1 - x = y$. En s'appuyant sur la formule de Stirling, on trouve aisément que la valeur asymptotique de C_n^k est $\frac{1}{z^n\sqrt{2\pi nxy}}$, z désignant la fonction $x^x y^y$. Dès lors, les termes $C_n^k\, t_k$ correspondant aux valeurs de k comprises entre nx et $n(x+dx)$ ont pour somme $\frac{\sqrt{n}\, t_k\, dx}{z^n\sqrt{2\pi xy}}$. On est ainsi conduit à poser

$$t_k = \sqrt{2\pi xy}\, f(x)\, \frac{z^n}{\sqrt{n}}, \tag{1}$$

$f(x)$ désignant une fonction positive, assujettie à la seule condition

$$\int_0^1 f(x)\, dx = 1. \tag{2}$$

On a ensuite, par un calcul facile,

$$z_q^p = \int_0^1 x^p y^q f(x)\, dx. \tag{3}$$

---

(1) Séance du 10 mars 1924.

(2) Voir *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 838.

En annulant q ou p, on a les nombres x_p, y_q et les formules donnant z_p^q en fonction de ces nombres sont d'une vérification immédiate.

Il est à remarquer que la formule (10) peut maintenant être établie directement, au moyen des probabilités composées et des probabilités totales. Il suffit de remarquer que $f(x)dx$ représente la probabilité pour que la *fréquence* des événements favorables soit comprise entre x et $x+dx$. Il n'est même plus nécessaire de supposer que les événements E constituent un ensemble dénombrable; ils peuvent constituer un ensemble continu.

2. Considérons le cas particulier où les différents événements sont indépendants. Si u désigne la probabilité pour que l'un quelconque d'entre eux soit favorable, la valeur asymptotique de $f(x)$ est $\frac{\sqrt{n}}{\sqrt{2\pi xy}}\left(\frac{u^x v^y}{x^x y^y}\right)^n$. Or le facteur entre parenthèses est plus petit que 1, sauf pour $x=u$, $y=v$, auquel cas il est égal à 1. On en conclut que, pour n infini, $f(x)$ est nul si $x\neq u$, et infini si $x=u$. C'est le théorème de Bernoulli. Si l'on pose $x=u+\frac{z}{\sqrt{n}}$, un calcul facile montre que la valeur asymptotique de $f(x)dx$ est $\frac{1}{\sqrt{2\pi uv}}e^{-\frac{z^2}{2uv}}dz$. On retrouve la classique loi des écarts.

Il est enfin facile de vérifier que la formule (10) conduit à la probabilité bien connue $u^p v^q$.

3. *Soit m événements* E_1, E_2, ..., E_m, *de probabilité commune* x. *On fait n épreuves. A chacune d'elles peut se produire un seul événement. Quelle est la probabilité pour que p événements désignés se réalisent au moins a fois et au plus b fois et que q autres événements également désignés* [1] *se réalisent moins de a fois ou plus de b fois?*

Convenons de dire qu'un des événements E est favorable s'il est réalisé au moins a fois et au plus b fois et qu'il est défavorable dans le cas contraire. La probabilité demandée est évidemment z_p^q; il nous suffit donc d'évaluer les x_k et les y_k. Or ce calcul peut se faire directement par les probabilités composées et les probabilités totales. Posons $t=\frac{x}{1-kx}$ et appelons S_n la somme des $n+1$ premiers termes de la série e^t. Si T_c désigne le terme de

---

[1] Si les événements ne sont pas désignés, la probabilité est

$$\sum_{k=p}^{m-q} C_m^k t_k.$$

degré $c \leqq n$ de $(S_b - S_{a-1})^k$, on a

$$x_k = (1 - kx)^n n! \sum \frac{T_c}{(n-c)!}. \tag{4}$$

Pour y_k, on emploiera la même formule, en partant du développement de $(S_n - S_b + S_{a-1})^k$.

On peut utiliser indifféremment les x_k ou les y_k pour le calcul de z_p^q [1]. Mais il y a avantage à se servir des x_k si $b - a < \frac{n}{2}$ et des y_k dans le cas contraire.

4. Supposons que *n augmente indéfiniment*. Si p ne tend pas vers zéro et que a et b ou bien $n - a$ restent finis, x_k tend vers zéro et y_k tend vers un. Si a et $n - b$ restent finis, x_k tend vers un et y_k vers zéro. Ces résultats sont d'accord avec les théorèmes généraux de M. Borel sur les probabilités dénombrables [2]. Si a et $n - a$ deviennent simultanément infinis, on ne peut rien conclure.

Supposons maintenant que *p tende vers zéro*, de telle manière que np ait une limite finie u. Si a et b restent fixes, les limites de x_k et de y_k sont respectivement v^k et $(1 - v)^k$, en posant

$$v = e^{-u} \sum_{h=a}^{b} \frac{u^h}{h!}.$$

5. Les applications concrètes du problème traité au paragraphe 3 ci-dessus sont très nombreuses. Citons, par exemple, les problèmes 21, 22, 30, 33 à 37, 39 à 42 du *Calcul des probabilités* de J. Bertrand. Il serait non moins facile de trouver des cas particuliers intéressants du problème résolu dans ma précédente Note. Je mentionnerai seulement le *problème des rencontres* (cf. J. Bertrand, *op. cit.*, p. 51). La probabilité x_k est évidemment $\frac{(m-k)!}{m!}$, si m est le nombre des boules. On en déduit la probabilité z_p^q pour que p boules déterminées donnent la rencontre et que q autres boules également désignées ne la donnent pas. En particulier, on trouve immédiatement que la probabilité pour qu'il y ait juste n rencontres est

$$p_n = \frac{1}{n!} \sum_{k=0}^{m-n} \frac{(-1)^k}{k!}.$$

---

[1] En comparant les deux méthodes, on obtient des identités dont la vérification directe paraît assez ardue, du moins dans le cas général.

[2] *Leçons sur la Théorie des fonctions*, 2e édition, p. 187. Nous nous trouvons dans le *cas de divergence*, puisque $p_n = p$.

MÉCANIQUE. — *Sur les résonances de torsion des arbres de transmission.* Note de M. **Charles Platrier**, présentée par M. H. Sebert.

I. Définissons une *notation symbolique*. Pour cela considérons : trois nombres entiers n, p, q,

$$n \geqq p \geqq q \geqq 1;$$

$n-1$ constantes $h_1, h_2, \ldots, h_{n-1}$, et n angles $a_1, a_2, \ldots, a_n$.

Convenons de représenter par les symboles

$$\mathcal{S}\sin(a_q + a_{q+1} + \ldots + a_p), \qquad \mathcal{S}\cos(a_q + a_{q+1} + \ldots + a_p)$$

deux sommes de termes obtenues de la façon suivante :

1° On développera soit $\sin(a_q + a_{q+1} + \ldots + a_p)$, soit $\cos(a_q + a_{q+1} + \ldots + a_p)$ respectivement comme sinus ou cosinus de la somme des deux angles $\overline{a_q + \ldots + a_{p-1}}$ et a_p et l'on fera précéder dans ce développement : 1° les termes en $\sin(a_q + \ldots + a_{p-1})$ et $\cos(a_q + \ldots + a_{p-1})$ du symbole $\mathcal{S}$; 2° les termes en $\mathcal{S}\sin(a_q + \ldots + a_{p-1})$ seulement du multiplicateur h_{p-1}.

2° On opérera ensuite sur $\mathcal{S}\sin(a_q + \ldots + a_{p-1})$ et $\mathcal{S}\cos(a_q + \ldots + a_{p-1})$ comme sur $\mathcal{S}\sin(a_q + \ldots + a_p)$ et $\mathcal{S}\cos(a_q + \ldots + a_p)$ etc. jusqu'à disparition du symbole $\mathcal{S}$.

Par exemple :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}\sin(a_3 + a_4 + a_5) &= \sin a_5 \times \mathcal{S}\cos(a_3 + a_4) + \cos a_5 \times h_4 \mathcal{S}\sin(a_3 + a_4) \\ &= \sin a_5(\cos a_4 \cos a_3 - \sin a_4 \times h_3 \sin a_3) \\ &\quad + \cos a_5 \times h_4(\cos a_4 \times h_3 \sin a_3 - \sin a_4 \cos a_3).\end{aligned}$$

II. Dans une Note antérieure [1] *Sur un problème fondamental à une étude de la torsion des arbres de transmission* nous avons établi la relation

$$(1) \qquad \alpha_p = \left[A_p \sin\left(\frac{x}{\lambda} + \psi_p\right) - N_p\right] \sin\frac{T}{t}$$

qui définit l'angle α_p dont tourne la section x du $p^{\text{ième}}$ cylindre constituant la transmission d'axe Ox, chaque cylindre étant soumis à des couples extérieurs $l_p \frac{I_p N_p}{T^2} \sin\frac{t}{T}$ d'axe Ox qui servent uniquement à tordre l'arbre, couples uniformément répartis sur la longueur de chaque cylindre et sinusoïdaux de même période et de même phase pour tous les cylindres.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 990.

D'autre part, nous avons montré que les amplitudes A_p et les phases ψ_p qui entrent dans la formule (1) sont données par les relations

$$\varphi_p = \sqrt{\frac{I_p}{K_p}}\,\frac{l_1 + l_2 + \ldots + l_{p-1}}{T} + \psi_p;$$

$$(2)\quad \begin{cases} \cos\varphi_1 = 0, \qquad \cos(\varphi_n + a_n) = \cos\varphi_{n+1} = 0; \\ \left.\begin{array}{l} A_p \sin\varphi_p = A_{p-1}\sin\overline{\varphi_{p-1} + a_{p-1}} + P_{p-1} \\ A_p\cos\varphi_p = h_{p-1} A_{p-1}\cos\overline{\varphi_{p-1} + a_{p-1}} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} (p = 2, 3, \ldots, n), \\ P_p = N_{p+1} - N_p, \end{array} \end{cases}$$

en conservant toutes les notations adoptées dans la Note citée plus haut.

On en déduit, en tenant compte notamment de la valeur de φ_1,

$$(3)\quad \begin{cases} A_p \sin\varphi_p = A_1 \mathcal{S}\cos(a_1 + a_2 + \ldots + a_{p-1}) + P_1 \mathcal{S}\cos(a_2 + a_3 + \ldots + a_{p-1}) \\ \qquad + P_2 \;\mathcal{S}\cos(a_3 + \ldots + a_{p-1}) + \ldots \\ \qquad + P_{p-3}\mathcal{S}\cos(a_{p-2} + a_{p-1}) + P_{p-2}\cos a_{p-1} + P_{p-1}, \\ \dfrac{-A_p}{h_{p-1}}\cos\varphi_p = A_1 \mathcal{S}\sin(a_1 + a_2 + \ldots + a_{p-1}) + P_1 \mathcal{S}\sin(a_2 + a_3 + \ldots + a_{p-1}) \\ \qquad + P_2 \;\mathcal{S}\sin(a_3 + \ldots + a_{p-1}) + \ldots \\ \qquad + P_{p-3}\mathcal{S}\sin(a_{p-2} + a_{p-1}) + P_{p-2}\sin a_{p-1}. \end{cases}$$

Ces formules sont évidentes pour $p = 2$ et en les supposant vraies pour $p - 1$ on les établit facilement pour p.

En écrivant que $\cos\varphi_{n+1} = 0$, on obtient enfin

$$(4)\quad A_1 = -\frac{P_1 \mathcal{S}\sin(a_2 + \ldots + a_n) + P_2 \mathcal{S}\sin(a_3 + \ldots + a_n) + \ldots + P_{n-1}\sin a_n}{\mathcal{S}\sin(a_1 + a_2 + \ldots + a_n)},$$

égalité qui, jointe aux relations (3), définit explicitement les amplitudes $A_1, \ldots, A_n$ et les angles $\varphi_2, \varphi_3, \ldots, \varphi_n$.

III. L'équation qui détermine les résonances de torsion s'obtient en écrivant que les A_p et en particulier A_1 sont infinis. On peut donc dire que la condition ou *équation de résonance* est

$$(5)\quad \mathcal{S}\sin(a_1 + a_2 + \ldots + a_n) = 0.$$

Elle définit les *périodes critiques* $2\pi T$ *pour l'arbre de transmission considéré* et il est à remarquer qu'*elle est indépendante des amplitudes* $l_p \frac{I_p N_p}{T^2}$ *des couples des forces extérieures*, puisque indépendante des P_p.

IV. Posons $\frac{1}{2\pi T} = x$. Quand les cylindres constituant l'arbre de trans-

mission sont en métaux auxquels s'applique la théorie classique de l'élasticité, on peut poser

(6) $$V_p^2 = \frac{K_p}{I_p} = \frac{\mu_p}{\rho_p},$$

μ_p et ρ_p étant respectivement pour le $p^{\text{ième}}$ cylindre le coefficient μ de Lamé et la densité du métal.

D'où

(7) $$K_p = I_p \frac{\mu_p}{\rho_p}, \qquad h_p = \frac{K_p}{K_{p+1}}, \qquad a_p = \frac{2\pi l_p}{V_p} x = b_p x.$$

Les constantes h_p et b_p peuvent donc être calculées pratiquement et l'on pourra construire la courbe

(8) $$y = \delta \sin(b_1 x + b_2 x + \ldots + b_n x)$$

dont les intersections avec l'axe des x définissent les *fréquences de résonance* de l'arbre de transmission considéré.

V. Quand l'arbre de transmission comportera une pièce qui ne sera pas constituée par un cylindre de métal répondant aux conditions ci-dessus, par exemple un accouplement élastique, on remplacera la pièce en question par un cylindre de même longueur en métal fictif auquel on attribuera le même V_p et le même K_p que ceux propres à la pièce.

La méthode exposée ci-dessus peut donc être considérée comme une *méthode générale de recherche des résonances de torsion des arbres de transmission.*

RELATIVITÉ. — *Validité locale d'un théorème de l'ancienne dynamique. Sens divers du mot vitesse dans la théorie de la relativité.* Note de M. **Lémeray**, présentée par M. L. Lecornu.

Dans la mécanique newtonienne, si plusieurs mobiles se déplacent dans un champ statique admettant un potentiel uniforme et si la constante des forces vives (par unité de masse) est la même pour tous, leurs vitesses à la traversée d'une même surface de niveau sont toutes égales et indépendantes de la direction. Si, par exemple, on conçoit plusieurs planètes comme passant en un même point, on aura, en employant les coordonnées polaires dans le plan de chaque trajectoire :

$$\rho'^2 + \rho^2\varphi'^2 = 2\left(\frac{\mu}{\rho} - E\right).$$

Si donc, à partir du point considéré, on porte, pour toutes les directions, un vecteur proportionnel à la vitesse, le lieu de son extrémité est une sphère.

Dans la mécanique de Newton, le mot « vitesse tangentielle » a un sens unique. Il n'en est plus de même dans la dynamique de la relativité. Il y a deux vitesses tangentielles qui diffèrent beaucoup : la vitesse observable v_0 et une vitesse que nous représenterons par v_T et que nous nous contenterons d'appeler vitesse théorique.

Elles sont susceptibles d'une définition nette. La première est une grandeur physique que peut mesurer, au lieu même où se trouve le mobile, l'observateur local effectif. Par définition, l'observateur local effectif est celui qui, à l'instant où le mobile passe près de lui, est immobile tout en étant soumis au champ. Ses instruments de mesure, règles, cercles gradués, horloges, etc. et lui-même subissent la transformation connue.

Son immobilité temporaire peut être aisément conçue; elle se produit quand il se trouve au point culminant d'une trajectoire radiale. On peut se placer à un point de vue moins spécial; mais on introduit dans le raisonnement des complications parasites.

La vitesse théorique se définit à partir de l'élément de ligne de Schwarzschild :

$$ds^2 = \frac{dr^2}{1-\alpha} - r^2\,d\varphi^2 + c^2(1-\alpha)\,dt^2, \qquad \left(\alpha = \frac{2\mu}{c^2 r}\right).$$

La condition habituelle $\delta\int ds = 0$ fournit l'intégrale première

$$(1)\quad \left(1-\frac{2\mu}{c^2 r}\right)^2 = \varepsilon\left[1-\frac{2\mu}{c^2 r} - \frac{r'^2}{c^2\left(1-\frac{2\mu}{c^2 r}\right)} - \frac{r^2\varphi'^2}{c^2}\right]; \qquad \left[r' = \frac{dr}{dt},\ \varphi' = \frac{d\varphi}{dt}\right].$$

On en déduit aussitôt la vitesse théorique radiale et la vitesse théorique transversale :

$$d\varphi = 0, \qquad v_{Tr} = \frac{dr}{dt}; \qquad dr = 0, \qquad v_{Tt} = r\frac{d\varphi}{dt};$$

c'est-à-dire

$$v_{Tr} = c\left(1-\frac{2\mu}{c^2 r}\right)\sqrt{\frac{\varepsilon - 1 + \frac{2\mu}{c^2 r}}{\varepsilon}}, \qquad v_{Tt} = c\sqrt{1-\frac{2\mu}{c^2 r}}\sqrt{\frac{\varepsilon - 1 + \frac{2\mu}{c^2 r}}{\varepsilon}}.$$

On voit que leur rapport est indépendant de la constante arbitraire ε.

Si, à échelle réduite, nous portons, à partir du point représentatif du

point considéré du champ, un vecteur proportionnel à la vitesse théorique pour chaque direction, le lieu de son extrémité est un ellipsoïde aplati de révolution autour de la direction radiale (¹).

Vitesse observable. — On l'obtient, dans les directions radiale et transversale, par les relations

$$v_{0r}^2 = \frac{dr^2}{1-\frac{2\mu}{c^2 r}} : \left(1-\frac{2\mu}{c^2 r}\right) dt^2, \qquad v_{0t}^2 = r^2\, d\varphi^2 : \left(1-\frac{2\mu}{c^2 r}\right) dt^2,$$

ce qui donne, après réduction,

$$v_{0r} = v_{0t} = c\sqrt{\frac{\varepsilon - 1 + \frac{2\mu}{c^2 r}}{\varepsilon}}.$$

Ces valeurs sont égales ; si donc, autour du point représentatif, on mène un vecteur proportionnel, le lieu de son extrémité est une sphère. La propriété qui se déduisait de la théorie de Newton, s'applique donc aux vitesses observables.

Vitesse de la lumière. — Il s'agit de la vitesse de la lumière dans le vide pneumatique parfait : les appareils se trouvant dans le champ de gravitation. En passant de la relativité restreinte à la relativité générale, Einstein a dit que la vitesse de la lumière ne pouvait pas être constante et encore aujourd'hui certains auteurs cherchent à faire état de cette divergence contre la théorie de la relativité. Mais l'impossibilité annoncée par Einstein s'applique à la vitesse théorique. Au contraire, la vitesse observable est *rigoureusement* invariante en tout lieu et dans toute direction, dans le champ solaire statique ; l'aplatissement de l'ellipsoïde des vitesses théoriques est exactement le même que pour les planètes et comètes.

On a dit quelquefois que la lumière subissait une réfraction dans le champ solaire. Même à titre d'image, cela est inexact. S'il s'agit de la vitesse observable, celle-ci est constante. S'il s'agit de la vitesse théorique, c'est encore faux ; car elle dépend non seulement de la valeur de r, c'est-à-dire du lieu, mais aussi de la direction.

Les vitesses et grandeurs théoriques permettent de tracer, *à échelle réduite*, la trajectoire lumineuse quasi hyperbolique que l'on sait (et de

(¹) Cet énoncé rectifie un résultat donné dans nos *Leçons élémentaires sur la gravitation d'après la théorie d'Einstein*, p. 73 (Gauthier-Villars), où la substitution d'un cos à un sin conduisait à un ellipsoïde allongé.

calculer la déviation qui est en grandeur observable); mais elles sont incontrôlables directement. On ne peut concevoir d'expérience révélant point par point et dans son ensemble la courbure de la trajectoire. Si même, le long d'une trajectoire, se trouvaient des observateurs locaux effectifs, au sens défini, ils concluraient, de l'ensemble de leurs observations individuelles, à une trajectoire rigoureusement rectiligne.

PHYSIQUE. — *Chaleurs spécifiques des gaz et vitesse du son. Cas particulier de l'air.* Note de M. A. **Leduc**, présentée par M. A. Cotton.

I. On peut juger de l'insuffisance de nos connaissances sur les chaleurs spécifiques des gaz en considérant le cas le plus favorable, celui de la chaleur spécifique de l'air sous la pression constante d'une atmosphère entre 15° et 100°.

Tandis que Regnault donne 0,2375, qu'il faut porter à 0,2390, d'après ses propres expériences [1], Wiedemann, en 1876, trouve des nombres compris entre 0,2374 et 0,2414, dont la moyenne est aussi 0,239.

Mais Swann (1909) trouve 0,2414, à peu près confirmé par Scheel et Heuse (1912), et Escher (1913) retrouve le nombre de Regnault non corrigé : 0,2376.

Il est clair que les valeurs de C des autres gaz ne peuvent être que moins bien connues dans ces mêmes conditions, et que les difficultés augmentent si l'on opère à des températures et pressions quelconques. L'étude de la chaleur spécifique sous volume constant est encore plus difficile.

Me proposant d'instituer des recherches systématiques fondées sur la vitesse du son, je vais montrer qu'on peut préciser, dans le cas de l'air, la troisième décimale de C ci-dessus, et même aller un peu plus loin.

II. J'ai montré que, pour tenir compte de l'imperfection du gaz dans le calcul de la vitesse du son V, il suffit de multiplier l'expression classique relative au « gaz supposé parfait » par son volume moléculaire relatif φ [2]. Dans le cas de l'air à 0°, il est plus commode d'écrire

$$(1)\qquad V_0 = \sqrt{p_0 v_0 \varphi_0 \gamma_0}, \quad \text{au lieu de} \quad V_0 = \varphi_0 \sqrt{\frac{RT_0}{M}\gamma_0},$$

---

(1) A. Leduc, *Comptes rendus*, t. 126, 1898, p. 186.

(2) Voir *Annales de Physique*, 9e série, t. 4, p. 16. — Pour l'air sec et privé de CO^2, on calcule φ par la règle des moyennes appliquées à 4 vol. Az + 1 vol. O, ce qui donne $\varphi_0 = 0,99943$.

ce qui donne

(2) $$\gamma_0 = \frac{V_0^2 \times 0{,}0012932}{0{,}99943 \times 76 \times 13{,}5955 \times 980{,}95}.$$

D'autre part, on a ici

(3) $$C_0 - c_0 = \frac{T}{J}\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{T_0}{J} p_0 v_0 \alpha_0 \beta_0$$

et les coefficients de dilatation sont

$$\alpha_0 = 3672{,}6.10^{-6} \quad \text{et} \quad \beta_0 = 3671{,}2.10^{-6}.$$

Il en résulte que

$$C_0 - c_0 = 0{,}06895.$$

III. De leurs expériences de Grenoble, MM. Violle et Vauthier avaient conclu que la vitesse du son dans l'air sec à 0° était $331^m{,}10$, à quelques centimètres près, par seconde. Mais à la suite de mes observations sur la correction d'humidité (1), M. Violle (2) remplaça par 0,16 le coefficient 0,1875 de Regnault dans la formule empirique

$$V_{hum} = V_{sec}\left(1 + 0{,}16\frac{f}{H}\right),$$

ce qui abaisse la correction de $0^m{,}90$ à $0^m{,}76$, et augmente V de $0^m{,}14$.

Il ajoute, en outre, $0^m{,}12$ pour diverses causes, et, notamment, pour l'insuffisance du diamètre de l'aqueduc de Grenoble, ce qui conduit à $V_0 = 331^m{,}36$.

Il y a lieu de faire encore trois petites corrections additives :

1° La correction d'humidité doit être diminuée de 5 cm/sec (3);

2° La température donnée par les thermomètres à mercure (12°,5) doit être abaissée de 0°,08 pour réduction à l'échelle normale, ce qui augmente V de 5 cm/sec;

3° Correction pour CO^2 : environ 3 cm/sec.

En résumé, en admettant que l'erreur sur la température moyenne de la colonne d'air ne dépasse pas 0°,15, et qu'il n'y a pas d'autres erreurs ou qu'elles se compensent, on obtient

$$V_0 = 331{,}5 \pm 0{,}1 \text{ m/sec}.$$

---

(1) A. Leduc, *Comptes rendus*, t. 127, 1898, p. 659 et 1201.

(2) *Recueil de Constantes de la Société française de Physique*, Tableau 159.

(3) A. Leduc, *Comptes rendus*, t. 160, 1915, p. 517.

Je montrerai ailleurs que cette valeur est compatible avec les résultats des meilleures expériences, dûment corrigés.

IV. Portant $V = 331^m,5$ dans l'équation (2), on trouve

$$\gamma_0 = 1,4027 \text{ (1)}$$

qui, avec

$$C_0 - c_0 = 0,06895,$$

donne

$$C_0 = 0,2397 \quad \text{et} \quad c_0 = 0,1708.$$

Des calculs semblables, effectués en tenant compte des expériences de Wüllner et de Kundt relatives au rapport des vitesses du son à 100° et à 0° (moyenne = 1,1687), donnent

$$\gamma_{100} = 1,4020$$

et, d'autre part,

$$(C - c)_{100} = 0,06881,$$

d'où :

$$C_{100} = 0,2406 \quad \text{et} \quad c_{100} = 0,1716.$$

On en conclut qu'entre 15° et 100°

$$C = 0,2403 \quad \text{et} \quad c = 0,1713.$$

L'incertitude de ces nombres ne dépasse guère 1 pour 1000.

Remarque. — Joly, extrapolant ses expériences jusqu'à pression nulle, trouve, entre 12° et 100° :

$$c = 0,1715.$$

Cette remarquable concordance surpasse ce qu'on était en droit d'espérer, et constitue un beau succès pour la méthode de condensation. Il faut noter cependant que l'on a

$$\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial T} > \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial T} > 0,$$

tandis qu'on aurait d'après Joly

$$\frac{\partial c}{\partial T} < 0.$$

---

(1) Bien qu'on retrouve le nombre de Lummer et Pringsheim ($\gamma = 1,4025$), il y aura lieu de discuter leurs expériences.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un dispositif permettant de chauffer électriquement dans le vide à haute température.* Note de MM. **P. Lebeau** et **M. Picon**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les divers fours électriques à vide généralement décrits ne permettent pas d'obtenir simultanément une température de 2000°, un vide excellent et la mesure exacte de la température. Seul le modèle construit par Birnbraüer (¹) semble réunir les deux premières qualités, mais la détermination de la température reste incertaine, car le corps chauffé ne remplit pas les conditions du corps noir.

Dans l'appareil que nous avons réalisé, la température est évaluée par visée à l'intérieur du tube de chauffe et dans le voisinage immédiat de la substance mise en expérience.

Le dispositif consiste essentiellement en un tube de charbon ou de métal réfractaire, molybdène ou tungstène, formant résistance et placé dans l'intérieur d'un ballon de verre Pyrex ou de quartz. Ce tube est relié à chacune de ses extrémités avec des conducteurs en cuivre, formés de deux tubes concentriques, entre lesquels circule un courant d'eau froide. Dans chacun de ces conducteurs, le tube central plus long que le tube extérieur déborde ce dernier à ses deux extrémités. L'une des parties débordantes supporte le tube chauffant avec lequel le contact est assuré au moyen d'un anneau intercalaire massif en graphite ou en fer. Les conducteurs et le tube constituent en somme un cylindre unique situé selon l'axe horizontal du four, relié d'un côté aux appareils à vide et de l'autre obturé par une petite lame de verre qui permet d'effectuer la visée à l'intérieur. Les joints sont faits avec du mastic de Golaz.

Le ballon de quartz ou de Pyrex est refroidi par un vif courant d'eau, s'étalant en surface, qui assure une réfrigération suffisante, alors même que la température du tube chauffant atteint 2400°. Le refroidissement des joints en mastic Golaz, qui fixent les conducteurs en cuivre au ballon, est également produit par un courant d'eau froide; ils sont en outre protégés contre le rayonnement par des écrans en carton d'amiante.

Pour faire le vide dans l'appareil, on emploie une pompe à vapeur de mercure reliée à une pompe rotative à huile à double effet de Gaiffe. Sur la

(¹) Birnbrauer, *Chemiker Zeitung*, t. 38, 1914, p. 951.

canalisation, entièrement en verre, se trouvent placées, en dérivation : une trompe à mercure servant à l'extraction des gaz produits au cours des essais et une ampoule à anhydride phosphorique assurant la dessiccation du système. Le vide que l'on obtient ainsi cesse d'être appréciable à la jauge de Mac Léod et l'on arrive facilement à l'extinction d'un tube de Plücker.

Le four est supporté par deux montants en fer servant de prise de courant et fixés sur bâti de bois.

La matière à chauffer est mise dans un petit creuset qui peut être conduit dans la partie centrale du tube de chauffe à l'aide d'une tige de fer pouvant être déplacée dans le four entièrement clos au moyen d'un aimant.

Pour la détermination de la température, nous avons utilisé un pyromètre optique à disparition de filament, du type Holborn Kurlbaum. Cet appareil comporte deux échelles : la première allant de 700° à 1400°, la seconde de 1400° à 3600°. Pour la deuxième échelle, l'étalonnage donné par les fournisseurs a été contrôlé par nous pour le point de fusion du platine. Nous avons utilisé une bande de platine de $\frac{1}{50}$ de millimètre d'épaisseur et de 3^{cm} de longueur chauffée dans l'air. Nous avons trouvé pour le point de fusion apparent 1545°, point de fusion coïncidant avec celui donné par Holborn et Kurlbaum [1], lorsque ce métal ne remplit pas les conditions du corps noir et rayonne librement à l'air. La précision réalisée par nous dans la lecture de la deuxième échelle est de ± 25°.

Afin de posséder d'autres points de repère, nous avons déterminé les points de fusion apparents du molybdène et du tungstène, dans une atmosphère d'hydrogène et sous la pression atmosphérique, en utilisant le dispositif du four et y remplaçant le tube chauffant par une lame du métal choisi, placée de manière à pouvoir être facilement observée avec le pyromètre. Le molybdène titrait 99 pour 100 et le tungstène 99,3 pour 100, les impuretés étant constituées par du fer, du silicium, du carbone et du soufre.

Nous avons obtenu avec le molybdène : 2160°, 2170° et 2155°, soit 2165° ± 25°, et avec le tungstène : 2630°, 2625°, 2615°, soit 2625° ± 25°.

Un autre point de repère, celui de la température du cratère positif de l'arc, a été déterminé en opérant dans les conditions indiquées par Lummer [2] pour que la température soit indépendante de la densité du courant

(1) Holborn et Kurlbaum, *Annalen der Physik*, t. 10, 1903, p. 239.

(2) Lummer, *Verflüssigung der Kohle and Herstellung der Sonnentemperatur* (Braunschweig. Vieweg und Sohn, éditeurs, 1914).

et de la pression. Avec du courant continu et une électrode positive de 14^{mm} de diamètre dont le cratère était de 9^{mm}, la température apparente de l'arc a été 3275° avec 15 ampères, 3300° avec 25 ampères et 3300° avec 30 ampères. On peut admettre 3300° ± 25°.

La marche du four est caractérisée par les données suivantes pour un tube de carbone de 8^{mm},7 de diamètre extérieur, 7^{mm},5 de diamètre intérieur, 15^{cm} de longueur :

Ampères.	Volts.	Température.
55	»	700°
100 à 105	4,5	1000
175	8	1500
280	14	2000
320	16	2200
380	18	2400

Au delà de 2400° la volatilisation du carbone du tube chauffant peut déjà devenir gênante pour certaines expériences. Avec le molybdène on ne peut guère dépasser 1800°. Le tungstène plus difficile à travailler a l'avantage d'être plus réfractaire et moins volatil, mais son emploi reste encore limité.

En résumé le four que nous venons de décrire permet de chauffer électriquement dans le vide jusqu'à 2400° et de faire l'évaluation de la température à 25° près.

OPTIQUE. — *Émission de lumière par l'azote solide et origine du spectre auroral* (²). Note de M. L. Vegard, présentée par M. H. Deslandres.

Des recherches sur le spectre des aurores polaires (³) me conduisirent à penser que les régions supérieures de l'atmosphère au-dessus de 90^{km}, par exemple, sont constituées principalement de particules d'azote électriquement chargées.

(¹) Une description plus complète paraîtra dans un autre Recueil.

(²) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 947 et 1438; Christiania, *Vid. selsk. skr.*, 8, 9, 10, 1923; *Phil. Mag.*, t. 46, p. 193 et 577; *Zeitschr. f. Phys.*, t. 16, p. 367.

Pour vérifier cette hypothèse j'ai entrepris des expériences dans le but d'observer les effets lumineux possibles de gaz solidifiés, exposés aux rayons électriques.

Dans la présente Note je communique les résultats obtenus dans le bombardement de l'*azote solide par des rayons cathodiques*.

Des rayons provenant d'une cathode de Wehnelt tombaient sur une couche d'azote solide, déposée sur une surface de cuivre refroidie par l'*hydrogène liquide*.

J'ai fait cinq spectrogrammes correspondant à diverses vitesses des rayons. La figure 1 représente les enregistrements de ces spectres au moyen d'un microphotomètre de Moll.

Avec une tension de 75 volts je n'ai observé que les têtes des bandes de N négatives. A 200 volts j'ai observé en outre une raie verte voisine du bleu (N_2) et une bande diffuse du côté du jaune (*fig.* 1 *a*). Quand le

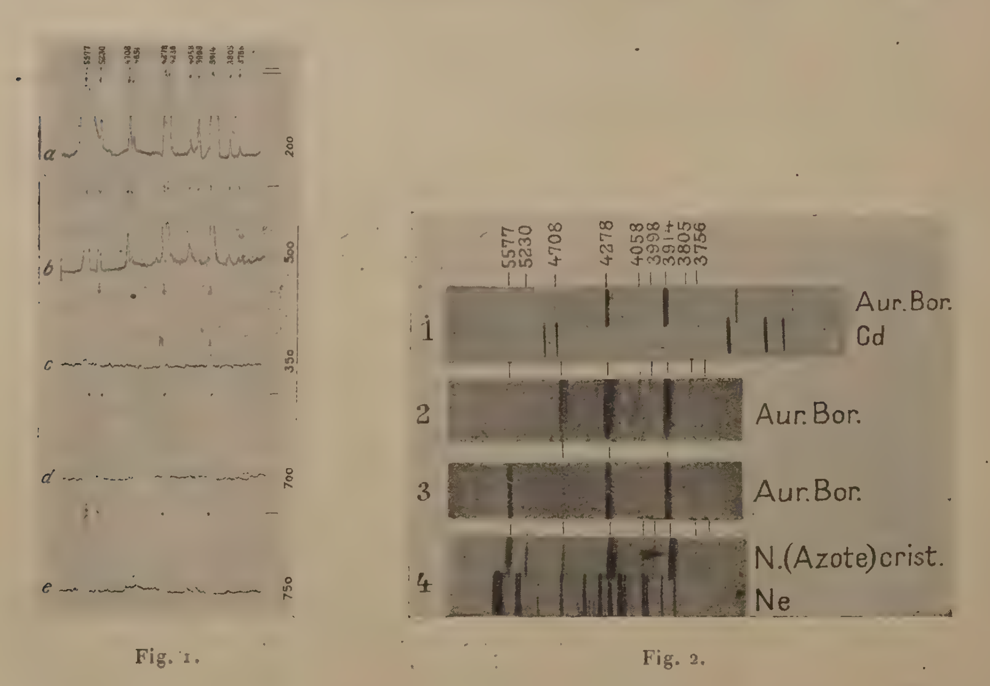


Fig. 1.

Fig. 2.

potentiel était poussé jusque vers 500 volts, la couche d'azote devenait vivement lumineuse, d'une couleur verte, et outre la raie N_2 il apparaissait une large raie ou étroite bande (N_1) de grande intensité (*fig.* 1 *b*). Par abaissement du potentiel à 350 volts, N_1 disparaissait (*fig.* 1 *c*) tandis que par élévation à 700 (*fig.* 1 *d*) et 750 volts (*fig.* 1 *e*) l'intensité lumineuse,

particulièrement celle de N_1, augmentait énormément *et N_1 dominait dans le spectre tout comme la raie verte aurorale (5577) domine dans le spectre de l'aurore polaire.*

Les spectres (*fig.* 1, *a*, *b*, *c*, *d*, et *e*) ont été exposés respectivement pendant 30, 15, 10, 5 et 5 minutes, sur des plaques orthochromatiques *Flavia*.

Lorsque le bombardement par les rayons cathodiques avait cessé, la couche d'azote solide restait lumineuse pendant plus de cinq minutes. *Une lueur résiduelle de même durée environ s'observe également dans le cas des aurores* (¹).

Des mesures apprirent que la raie aurorale verte (5577) *est située dans la large raie* N_1. *La raie* N_2, *dont la longueur d'onde est d'environ* 5230, *coïncide avec une seconde raie verte bien apparente dans le spectre des aurores.*

La figure 2 donne des reproductions de trois spectres auroraux (nᵒˢ 1, 2,3) et d'un spectre d'azote solide (4). Le premier fut obtenu au moyen d'un spectrographe en quartz. Les nᵒˢ 1 et 2 furent faits sur des *imperial eclipse plates*, le nº 3 sur une plaque panchromatique et le nº 4 sur une plaque *Flavia*.

Nous remarquons que la partie bleue et violette du spectre de l'azote solide est pratiquement identique au spectre auroral le plus typique.

Ainsi donc le spectre auroral typique est émis par de l'azote cristallisé et mon hypothèse concernant la constitution de l'atmosphère supérieure et l'origine du spectre des aurores polaires a été confirmée.

La grande vitesse nécessaire pour produire les raies N_1 et N_2 et la forte variabilité de leurs intensités sont des faits très remarquables d'un point de vue physique et cette variabilité peut expliquer plusieurs des changements de couleur présentés par l'aurore. La lueur résiduelle indique que le nouvel effet lumineux est une espèce de phosphorescence.

Une étude plus détaillée de ce nouvel effet lumineux à diverses températures, jusqu'à celles de l'hélium liquide, nous permettra sans doute de déterminer de façon assez précise l'intervalle de température de la région aurorale et de concentrer N_1 en une raie nette. Des expériences avec des rayons de vitesses différentes et de corpuscules différents pourront nous faire connaître exactement les vitesses et la nature physique des rayons cosmiques produisant les aurores.

(¹) L. VEGARD, *Berichte über eine Expédition nach Finmarken* 1912-1913 (Christiana, *Vid. Selsk.*, nº 13, p. 48).

Pour la question de savoir quelle est la constitution de l'atmosphère dans les hautes régions, et aussi à un point de vue purement physique, il serait intéressant de voir si d'autres gaz tels que H^2, O^2, Ar, Ne, NH^3 et NO, à l'état solide et bombardés par des rayons électriques, donnent un effet lumineux semblable à celui de l'azote.

Si tel est le cas, il nous est permis d'espérer reproduire les raies des nébuleuses et d'arriver ainsi à connaître la constitution des *nébuleuses stellaires*.

En ce moment je suis occupé à faire des expériences sur ces raies.

OPTIQUE. — *Les théories des ondes lumineuses et le principe de Carnot.* Note (¹) de M. **H. Chipart**, présentée par M. L. Lecornu.

Sarrau avait pensé que le système (1) des deux équations résumant sa théorie

$$(1)\qquad \frac{\partial^2 D}{\partial t^2} = \Delta E - \text{grad. div. } E, \qquad E = f_1\left(D, \frac{\partial D}{\partial x}, \frac{\partial D}{\partial y}, \frac{\partial D}{\partial z}\right)$$

pouvait donner l'explication des phénomènes d'absorption cristalline. Voici comment il s'exprime au sujet de l'hémiédrie du système ternaire (Λ^3, 3P) (²) :

« Une *onde plane ordinaire* parallèle à l'axe est généralement évanescente et une *onde plane extraordinaire* peut se propager sans s'affaiblir.

» Une onde plane ordinaire peut cesser d'être évanescente... quand elle est parallèle à l'axe principal et perpendiculaire (³) à l'un des trois plans de symétrie de l'assemblage. Il serait intéressant de rechercher expérimentalement les phénomènes que présente une tourmaline dans ces conditions. »

Cet énoncé est le résultat d'une méprise : au lieu d'être évanescentes, comme Sarrau se l'imaginait, les ondes (1) présentent une dissymétrie de propagation incompatible avec le principe de Carnot.

Admettons en effet que le milieu soit susceptible de propager, suivant Ox par exemple, une onde évanescente correspondant à la racine imaginaire $n = n_0 + a\sqrt{-1}$ de l'équation aux indices. Cette onde serait représentée

---

(¹) Séance du 24 mars 1924.

(²) Sarrau, *Journal de Liouville*, t. 13, 1868, p. 109.

(³) C'est un lapsus. Il faut lire : parallèle au lieu de perpendiculaire.

par les formules (2)

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} E_x = M e^{-\frac{2\pi a x}{\tau}} \cos\frac{2\pi}{\tau}(n_0 x - t + m), \\ E_y = P e^{-\frac{2\pi a x}{\tau}} \cos\frac{2\pi}{\tau}(n_0 x - t + p), \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right.$$

Mais, puisque le système (1) reste inaltéré quand on change t en $-t$, le milieu cristallisé serait également susceptible de propager l'onde (2′) :

$$(2')\qquad E'_x = M e^{-\frac{2\pi a x}{\tau}} \cos\frac{2\pi}{\tau}(n_0 x + t + m), \qquad \ldots.$$

Dans ce dernier cas on aurait affaire à une onde E′ circulant dans le sens $x < 0$, dont l'intensité augmenterait au fur et à mesure de la propagation dans le milieu cristallisé. A moins d'admettre la possibilité d'un changement d'état de ce cristal, hypothèse que Sarrau n'envisageait pas, on se trouverait en présence d'une amplification d'intensité obtenue sans dépense d'énergie motrice, ce qui est manifestement contraire au principe de Carnot.

Cette remarque, de caractère élémentaire, apprend que les deux fonctions vectorielles linéaires f_1 ou f_2, qui caractérisent les théories de Sarrau et de M. Boussinesq, ne peuvent conserver leur forme la plus générale. Le principe de Carnot exige que l'équation aux indices ait ses racines réelles. Exprimant cette condition on aboutit aux conclusions énoncées dans ma précédente Note.

Je me propose d'établir la réalité des racines de l'équation aux vitesses fournie par la théorie électromagnétique résumée dans les équations [1]

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} = \operatorname{curl} H, \qquad -\frac{\partial H}{\partial t} = \operatorname{curl} E; \qquad P_x = \frac{1}{2}\frac{\partial\varphi}{\partial E_x} + (C\nabla)E_y - (B\nabla)E_z.$$

Rapportons le cristal aux axes principaux de l'ellipsoïde des vitesses (calculées dans l'hypothèse $A' = A'' = \ldots = C''' = 0$)

$$x^2 + y^2 + z^2 + \varphi(x, y, z) - 1 = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} - 1 = 0 \qquad (a < b < c < 1).$$

---

[1] H. Chipart, *Sur la théorie électromagnétique de la polarisation rotatoire naturelle* (*Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 77).

Posons d'autre part

$$u = \frac{2\pi}{\tau}(A'\alpha + A''\beta + A'''\gamma), \qquad v = \frac{2\pi}{\tau}(B'\alpha + B''\beta + B'''\gamma), \quad \ldots;$$

nous obtenons les équations de propagation

$$\frac{V^2}{a^2}E_x + iV(wE_y - vE_z) = E_x - \alpha(\alpha E_x + \beta E_y + \gamma E_z), \quad \ldots,$$

qui fournissent l'équation aux vitesses

$$o = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} + iVw & A_{13} - iVv \\ A_{21} - iVw & A_{22} & A_{23} + iVu \\ A_{31} + iVv & A_{32} - iVu & A_{33} \end{vmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A_{11} = \dfrac{V^2}{\alpha^2} - \beta^2 - \gamma^2, \\ A_{23} = A_{32} = \beta\gamma. \end{cases}$$

Désignant par H le déterminant précédent, dans lequel on a annulé u, v, w,

$$H = \frac{V^2}{a^2 b^2 c^2}\left\{V^4 - V^2 \Sigma\alpha^2(b^2 + c^2) + \Sigma\alpha^2 b^2 c^2\right\} = \frac{V^2(V^2 - V_1^2)(V^2 - V_2^2)}{a^2 b^2 c^2},$$

cette équation s'écrira

$$H - V^2\Phi(u, v, w, V^2) = o \qquad \text{avec } \Phi = \Sigma A_{11}u^2 + 2\Sigma A_{23}vw.$$

Après suppression du facteur V^2, nous obtenons l'équation bicarrée

$$o = F(V^2) = (V^2 - V_1^2)(V^2 - V_2^2) - a^2 b^2 c^2 \Phi(u, v, w, V^2) = o$$

avec

$$a^2 = V_1^2 = b^2 = V_2^2 = c^2.$$

On a

$$F(o) = V_1^2 V_2^2 + a^2 b^2 c^2 \Sigma(\beta w - \gamma v)^2 > o.$$

Vérifions que $F(V^2)$ est négatif pour $V = V_2$. En effet, H représente le discriminant de la forme quadratique Φ; et l'on a, pour $V = V_1$ ou V_2,

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} = \frac{c^2}{a^2 b^2}\left\{(V^2 - b^2)\alpha^2 + (V^2 - a^2)\beta^2\right\}.$$

De là résulte que, dans l'hypothèse $\alpha\beta\gamma \neq o$, on a, pour $V = V_2$,

$$A_{11} > o, \qquad A_{11}A_{22} - A_{12}^2 > o, \qquad H = o.$$

$\Phi(u, v, w, V_2^2)$ est donc une somme de deux carrés positifs. On s'assure que cette conclusion subsiste dans l'hypothèse $\alpha\beta\gamma = o$, réserve faite des directions des axes optiques, auquel cas Φ se réduit à $\left(\frac{c\alpha}{a}u + \frac{a\gamma}{c}w\right)^2$.

La réalité des racines de l'équation aux vitesses est donc établie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La polymérisation de la molécule cellulosique.* Note de M. **Paul Bary**, présentée par M. A. Haller.

Le fait constaté que les matières colloïdales n'ont que des réactions incomplètes et souvent très faibles, si on les compare à celles que devraient donner les molécules simples des corps constituants, est généralement attribué à la polymérisation; une partie des affinités libres des molécules est alors employée à les souder entre elles et l'affinité moléculaire de l'ensemble est d'autant plus réduite que la polymérisation est plus grande.

Cette règle a des exceptions; elle admet que la réaction de polymérisation se fait par les liaisons mêmes qu'utilise la réaction considérée, alors que cette dernière peut, au contraire, en intéresser d'autres.

La cellulose possède la propriété de donner des éthers-sels avec les acides, sans que sa polymérisation initiale soit obligatoirement modifiée. On doit en conclure que la polymérisation, molécule à molécule, de la cellulose s'opère de telle manière que les trois groupes oxhydryles que contient la molécule simple n'y ont aucun rôle. La formule de constitution de la cellulose doit donc être telle, pour l'explication des faits observés, que cette condition initiale soit remplie; elle l'est, en effet, en admettant comme je l'ai proposé déjà ([1]), que la polymérisation s'effectue par les liaisons des atomes d'oxygène que fait paraître la formule généralement acceptée de Green :

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CH-CH(OH) \\ \quad | \qquad\qquad \searrow O \quad \searrow O \\ CH(OH)-CH-CH^2 \end{array}$$

Toutefois, il y a deux de ces atomes d'oxygène et, contrairement à ce que j'avais admis, on peut se rendre compte qu'un seul d'entre eux est employé à la soudure des molécules.

On sait que, sous l'influence des acides concentrés, la cellulose fixe les radicaux acides avec séparation d'eau; cette réaction ne peut avoir lieu si les acides sont employés suffisamment dilués; il y a alors hydrolyse par dédoublement de la molécule polymérisée de la cellulose et, formation de groupe OH aux points d'attache des liaisons libérées. Le terme extrême de l'hydrolyse étant le glucose $C^6H^{12}O^6$, qui donne des solutions moléculaires,

---

([1]) *Les Colloïdes*, 1921, p. 185.

il ne peut y avoir au maximum que deux hydroxyles nouveaux formés pour chaque molécule simple de cellulose, suivant la relation

$$(C^6H^{10}O^5)^p + pH^2O = pC^6H^{12}O^6.$$

On est donc conduit ainsi à préciser que la polymérisation n'intéressait que l'un des deux atomes d'oxygène de la cellulose. Dans la molécule polymérisée, la molécule élémentaire sera donc représentée par

```
...O — CH(OH)          CH²...
       |                |
       CH ——— O ——————— CH
       |                |
       CH.(OH) ———————— CH.(OH)
```

et la molécule simple, produit de l'hydrolyse complète, par

```
HO — CH(OH)          CH²OH
     |                |
     CH ——— O ——————— CH
     |                |
     CH.(OH) ———————— CH.(OH)
```

Les hydrocelluloses, qui sont les produits intermédiaires de l'hydrolyse, ont donc pour composition

(*a*) $(C^6H^{10}O^5)^m.H^2O.$

La formation des alcalicelluloses, par traitement de la cellulose par les alcalins, est analogue à l'hydrolyse, elle se fait par dépolymérisation et fixation des ions Na et OH, de la soude, par exemple, aux lieux et places des ions H et OH de l'hydrolyse. Cette combinaison est essentiellement dissociable et le lavage à l'eau de l'alcalicellulose suffit pour la transformer en hydrocellulose.

Il reste enfin à rendre compte par cette formule de la constitution des oxycelluloses qui ont pour composition

(*b*) $(C^6H^{10}O^5)^n C^6H^{10}O^6,$

où, suivant le mode de préparation, *n* peut être égal à 1, 3, ou 4 et probablement aussi à d'autres valeurs qui n'ont pas encore été déterminées. Si l'on admet, comme on est conduit à le faire pour les colloïdes minéraux, que la molécule $(C^6H^{10}O^5)^m$ qui représente la cellulose pure n'existe pas, mais qu'on ne connaît que des hydrocelluloses (*a*) dans lesquelles *m* peut être très grand et dont la molécule forme une longue chaîne de cellulose

terminée à chaque extrémité par un groupe OH, on voit qu'il suffit qu'un agent oxydant enlève les hydrogènes terminaux pour obtenir dans le cas le plus simple où $m = 2$, l'oxycellulose qui a été décrite par Faber et Tollens comme répondant à la composition $C^6H^{10}O^5 . C^6H^{10}O^6$.

```
 ┌──────────────────────────────────────────────────────┐
 O — CH.(OH)   CH² — O — CH.(OH)   CH² — O
       |        |           |        |
       CH — O — CH          CH — O — CH
       |        |           |        |
       CH.(OH) — CH.(OH)    CH.(OH) — CH.(OH)
```

On voit, en résumé, qu'on peut ainsi expliquer les deux modes principaux de réaction de la cellulose ; soit que la réaction n'entraîne pas la dépolymérisation, auquel cas cette réaction peut être complète et les corps obtenus seront colloïdaux comme la cellulose elle-même ; soit que la réaction se produise par dédoublements successifs de la molécule complexe, les composés résultants étant de colloïdité de plus en plus faibles. Il en résulte aussi que le seul fait d'obtenir certaines réactions complètes n'entraîne pas la conclusion que, parmi bien d'autres plus importantes, M. Loeb a cru devoir tirer de ses expériences sur les protéines, que leurs solutions ne sont pas colloïdales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Appareil pour le traitement des résidus urbains.* Note (¹) de M. A. **Bigot**, présentée par M. Haller.

Les résidus sont toujours humides et contiennent des déchets de légumes et de fruits chargés d'eau ; au séchage ils perdent en moyenne 25 pour 100 de leur poids. Incinérés dans des foyers de chaudières, ils produisent par kilogramme de matière humide, 1^{kg} de vapeur d'eau à la pression de 15^{kg}, ce qui correspond à une production utile de 700^{cal}, insuffisante, comme nous l'avons dit précédemment, pour assurer une bonne combustion ; en outre, la chaleur de la combustion doit évaporer 250^{g} d'eau par kilogramme de résidus et porter cette vapeur d'eau à la température des gaz brûlés, ce qui absorbe 200^{cal}. Si les résidus étaient secs, ils dégageraient en brûlant 900^{cal} par 750^{g}, soit 1200^{cal} par kilogramme, la combustion serait plus vive et le carbone, resté dans les mâchefers, serait brûlé en grande partie, on récupérerait environ 300^{cal}.

(¹) Séance du 17 mars 1924.

En résumé, les résidus, débarrassés par tamisage des cendres fines, sont capables de produire 1500^{cal} par kilogramme.

Pour sécher et stériliser les résidus nous proposons l'emploi d'un appareil qui nous sert pour le séchage des argiles, des silices d'infusoires, la déshydratation du gypse, etc.

Cet appareil consiste en une longue étuve en forme de tunnel dans laquelle circule lentement un tablier métallique transportant les résidus à sécher. Les parois extérieures de l'étuve sont construites en matériaux mauvais conducteurs de la chaleur, les parois intérieures sont formées d'une mince enveloppe en ciment armé, conductrice de la chaleur. Entre ces deux parois on fait passer des gaz chauds, la température à l'intérieur du tunnel peut être portée jusqu'à 200° et au-dessus, si c'est nécessaire. Les résidus bruts sont déposés et étalés mécaniquement sur le tablier mobile; ils sont séchés et stérilisés dans le tunnel, puis ils tombent sur un transporteur horizontal sur lequel on fait le triage à la main dans des conditions hygiéniques; ils sont conduits ensuite dans un crible à mailles de 3^{mm} à 5^{mm} qui enlève à peu près 15 pour 100 de cendres et sont déversés sur des grilles spéciales où ils brûlent vivement. Les mâchefers formés dans ces grilles, sont recueillis encore chauds dans un appareil qui les entasse au dehors où ils achèvent de se consumer et de s'oxyder à l'air. Ensuite on les broie et on les traite au séparateur magnétique.

Ces matières ainsi préparées se prêtent à la fabrication des agglomérés à froid avec de la chaux et du ciment et des agglomérés avec de la chaux durcis à l'autoclave dans les vapeurs d'eau sans pression.

Nous avons également obtenu avec ces mêmes matières des produits céramiques en les mélangeant avec une petite quantité d'argile très plastique et en cuisant vers 900° le mélange comprimé et moulé.

Ces agglomérés et ces produits céramiques sont inaltérables à l'air, leur couleur est gris clair, ils sont durs et résistants; leur densité apparente est assez faible et par suite ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et du froid.

Nous avons préparé des verres en fondant soit des cendres brutes tamisées, soit des mâchefers purifiés, soit des mâchefers contenant encore du charbon, du soufre etc. Si le charbon, contenu dans ces mâchefers, s'y trouve dans une proportion voisine de 15 pour 100, il suffit pour assurer la fusion, sans addition de combustible. Pendant la fusion, il y a réduction partielle de l'oxyde de fer contenu dans les résidus, il se forme de la fonte, des sulfures, phosphures, siliciures de fer, qui fondent et coulent ensemble au fond du bassin de fusion. Le verre qui surnage contient encore des oxydes de fer; après la coulée il est vitreux et sa teinte est plus ou moins foncée. La composition de ce verre varie avec celle des résidus.

En ajoutant aux matières premières, avant leur fusion, des fondants appropriés : silice, composés alcalins, alcalino-terreux, oxydes divers, etc. nous avons préparé trois séries de verres :



Fig. 1.

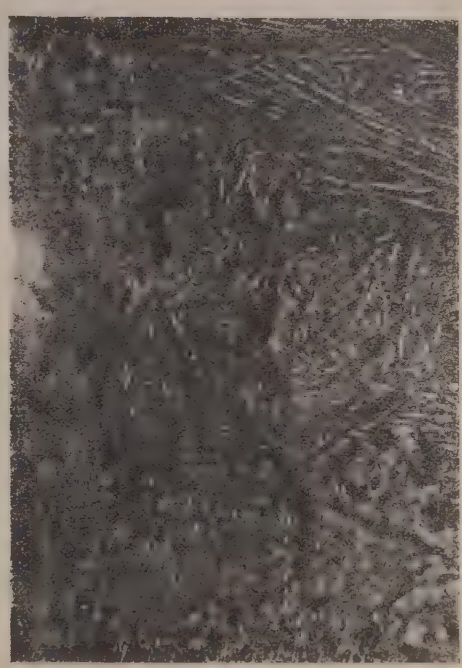


Fig. 2.

1° Des verres acides, dans lesquels il y a plus d'une molécule d'acide (la silice) pour une molécule de base. Ces verres ont une composition analogue à celle des verres à bouteille et, comme eux, ils se transforment par recuit prolongé en cristaux de réaumurite ou de wollastonite [1] (voir *fig.* 1). Ces verres conviennent à la fabrication des récipients divers, isolateurs électriques, etc.;

2° Des verres basiques, renfermant plus d'une molécule de base pour une molécule d'acide; ces verres, comme les précédents, sont vitreux après la coulée et, par recuit au rouge, ils se transforment en cristaux de la famille des pyroxènes ou des péridots (voir *fig.* 2). Ces verres basiques cristallisés sont très résistants à l'usure, au choc, à l'écrasement, à la rupture et constituent d'excellents matériaux de pavages, de dallages et de construction;

---

(1) A. Lacroix, *La Montagne Pelée*, 1908, p. 134.

3° Des verres renfermant de 40 à 45 pour 100 de chaux, par addition convenable de calcaires avant la fusion; ce sont de véritables laitiers, on les coule dans l'eau pour les granuler, on les sèche, on les broie et la poudre ainsi préparée forme du ciment de laitier.

En résumé, les usines de traitement de la ville de Paris ne fabriquent actuellement qu'un seul produit industriel, des briques silico-calcaires de qualité inférieure, dont les applications sont restreintes.

Nous voyons par ce rapide exposé qu'on peut fabriquer avec les résidus urbains, convenablement traités, des produits céramiques de bâtiment, des agglomérés de chaux, des agglomérés de ciment, de toute forme; tous ces matériaux sont de bonne qualité.

On peut fabriquer également des récipients en verre, des isolateurs électriques, des pavés, des bordures de trottoir, des dallages, des pièces d'architecture, etc., du ciment de laitier.

Tous ces matériaux sont utilisables sur place.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la loi de solubilité des sels.* Note (¹) de M. **P. Mondain-Monval**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Dans l'expression connue de la loi de solubilité des sels :

$$(1) \qquad 500\,\mathrm{L}\,\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}^2} + i\,\frac{d\mathrm{C}}{\mathrm{C}} = 0,$$

le coefficient i est défini par la relation

$$\frac{d\mathrm{F}}{\mathrm{F}} = i\,\frac{d\mathrm{C}}{\mathrm{C}}.$$

Par conséquent sur la courbe des logarithmes des tensions de vapeur en fonction des logarithmes des concentrations, la valeur de i est donnée en chaque point par le coefficient angulaire de la tangente à la courbe.

J'ai étudié les variations de ce coefficient i en fonction de la température.

L'équation (1) est intégrable; T et C en sont les deux variables indépendantes. La condition d'intégrabilité peut s'écrire après une transformation

(¹) Séance du 24 mars 1924.

facile

$$(2)\qquad \frac{d\,\mathrm{Log}\,\mathrm{L}}{d\mathrm{C}} = -\frac{d\,\mathrm{Log}\,i}{d\mathrm{T}}.$$

Pour vérifier expérimentalement cette formule, j'ai fait des déterminations des tensions de vapeur de solutions de nitrate d'ammonium et j'ai rapproché ces mesures de celles que j'avais faites antérieurement sur la solubilité et la chaleur de dissolution de ce sel. J'ai comparé les valeurs de i obtenues directement par la mesure des tensions de vapeur avec celles que l'on calcule au moyen de la relation (2).

1° J'ai mesuré a quatre températures fixes 32°,6, 40°,0, 44°,6 et 47°,8 les tensions de trois solutions renfermant 150g, 185g et 240g de AzO^3Am dans 100g d'eau. La mesure des tensions s'effectuait par la méthode statique. Les solutions étaient placées dans deux chambres barométriques constituées par les deux branches d'un tube en U relié par une tubulure inférieure à un réservoir à mercure mobile dans le sens vertical. Les deux chambres étaient fermées à leur partie supérieure par deux robinets permettant l'introduction des solutions et l'expulsion de la petite quantité d'air que celles-ci abandonnent toujours dans le vide barométrique. Le tube en U était immergé dans l'eau d'un thermostat en verre dont la température était maintenue constante par un chauffage électrique commandé par relais. L'agitation de l'eau se faisait par l'air comprimé. La différence de niveau du mercure dans les deux tubes, corrigée de la colonne de solution surnageante, donnait la différence de tension à la température d'expérience. Les lectures étaient effectuées au cathétomètre et les différences de niveau estimées au dixième de millimètre. J'opérai, pour chaque point, sur trois solutions identiques se contrôlant mutuellement.

Je donne dans le tableau suivant les valeurs moyennes des tensions observées avec ces solutions exprimées en millimètres de mercure et le i correspondant aux deux dernières solutions les plus voisines de la saturation,

	Poids de sel dans 100g d'eau.			
t.	150g.	185g.	240g.	i.
o	mm	mm	mm	
32,6	»	22,83	20,81	1,11
40,0	36,90	34,36	31,26	1,13
44,6	47,29	43,84	39,77	1,16
47,8	»	51,64	46,70	1,20

On voit que i varie de 1,11 à 1,20, de 32°,6 à 47°,8, soit pour 15°,2 d'écart. D'où

$$\frac{\Delta i}{\Delta \mathrm{T}} = 0{,}0059.$$

2° Calculons maintenant la variation Δi correspondant à $\Delta\mathrm{T} = 15°,2$ au moyen de la

formule (2). Nous y remplaçons les différentielles par des différences finies :

$$\frac{\frac{\Delta L}{\Delta C}(C_1 - C_2)}{L} = \frac{\frac{\Delta i}{\Delta T}(T_1 - T_2)}{i},$$

$\frac{\Delta L}{\Delta C}$ est la pente de la tangente à la courbe $L = f(C)$. Nous avons mesuré [1] les chaleurs de dissolution correspondant à diverses concentrations à 36°. Au voisinage de la saturation nous avons

$$L_\alpha = -2,86, \qquad C_\alpha = 0,2290,$$
$$L_\beta = -2,54, \qquad C_\beta = 0,3450,$$

d'où

$$\frac{\Delta L}{\Delta C} = 2,76.$$

$C_1 - C_2$ est la différence de concentrations de deux solutions saturées aux températures T_1 et T_2. Nous avons déterminé [2] la solubilité du nitrate d'ammoniaque en fonction de la température.

Prenons

$$T_2 = 31°,8, \qquad C_2 = 0,3500,$$
$$T_1 = 40°,0, \qquad C_1 = 0,3850.$$

Nous prendrons pour $L - 2,54$ et pour i moyen 1,15.

Au moyen de ces données nous pouvons calculer $\frac{\Delta i}{\Delta T}$,

$$\frac{\Delta i}{\Delta T} = 0,00535.$$

Par suite, à un écart de 15°,2 correspond une variation de i de 1,11 à 1,19. La mesure de i par les tensions avait donné une variation de 1,11 à 1,20.

Eu égard à la délicatesse des mesures de tensions de vapeur de solutions salines et des petites quantités à mesurer, la vérification reste satisfaisante. Le i des solutions à saturation croît avec la température alors que l'effet thermique produit par la dissolution du sel diminue lorsqu'on se rapproche de la saturation.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 175.

(2) *Loc. cit.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la décomposition explosive de la nitroglycérine.* Note de M. **Audibert**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

La décomposition explosive de la nitroglycérine n'est pas un phénomène instantané, mais comporte au contraire une transformation progressive. La preuve en est fournie par le fait qu'en refroidissant brusquement le gaz auquel elle donne naissance, on observe que la composition de celui-ci varie de manière continue avec la vitesse du refroidissement.

Le dispositif expérimental suivant m'a permis de mettre ce fait en évidence :

Une cartouche de dynamite 1 (75 pour 100 de nitroglycérine et 25 pour 100 de guhr), à la densité 1,4, amorcée par un détonateur électrique à l'azoture de plomb pur, est placée dans un bloc de Traul, sous un bourrage en argile fortement tassé. On dispose sur le bloc un plateau circulaire en acier chromé, dont la face inférieure porte un appendice tronconique qui s'engage à force dans le canal axial en faisant pression sur le bourrage ; pour assurer l'étanchéité de la fermeture que réalise ce couvercle, on serre l'ensemble du bloc du plateau dans un système de poutres métalliques que réunissent de fortes tiges boulonnées. Le gaz produit par la détonation refoule le plomb en ouvrant à l'intérieur du bloc une poche grossièrement ellipsoïdale et chasse l'argile dans les interstices qui ont pu demeurer libres entre le bloc et le plateau; si le bourrage a été fait correctement et si le serrage des poutres qui appuient le plateau sur le bloc est suffisant, le tir ne donne lieu à aucune fuite. On peut alors ouvrir le bloc et en extraire le gaz.

Celui-ci a été refroidi par la détente qu'il subit en dilatant le canal du bloc. On peut faire varier la vitesse de ce refroidissement, soit en tirant des charges d'explosif variables, amorcées par le même détonateur, soit en amorçant la même charge par des détonateurs de poids variables. J'ai trouvé, en employant successivement les deux formules, la même loi de variation de la composition du gaz en fonction de la vitesse de refroidissement. Les conclusions qui s'en dégagent sont les suivantes :

1° On peut distinguer, dans la transformation que la nitroglycérine éprouve en détonant, deux phrases successives :

a. Une première réaction, que j'appellerai dans ce qui suit « réaction explosive », transforme la nitroglycérine en un mélange gazeux G_1, confor-

mément à une équation très voisine de

$$C^3H^5O^9N^3 = 2CO + CO^2 + 2,5\,H^2 + 1,5\,N^2O + 1,75\,O^2 + 21^{cal};$$

elle donnerait lieu, si elle avait lieu à volume constant et sans conversion de chaleur en énergie mécanique, à une élévation de température d'environ 475° et à une pression de l'ordre de 2500 atmosphères, en faisant le calcul avec les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

b. Des réactions, que j'appellerai « réactions résiduelles », s'amorcent ensuite entre les constituants du mélange G_1 et tendent à réaliser l'oxydation de ses éléments réducteurs, oxyde de carbone et hydrogène, aux dépens de ses éléments comburants, protoxyde d'azote et oxygène; elles ont pour terme final le système G_2

$$3CO^2 + 2,5\,H^2O + 1,5\,N^2 + 0,25\,O^2,$$

dont la formation, annoncée par Berthelot, donne lieu à un nouveau dégagement de 319^{cal}.

2° Les réactions résiduelles ne sont pas instantanées, mais progressives; comme d'ailleurs le système G_1 ne se trouve certainement pas en équilibre chimique au moment où il prend naissance, leur ensemble ne constitue à coup sûr pas, de bout en bout, une transformation réversible. Il en résulte que la propagation de l'onde explosive dans une cartouche de dynamite est sous la dépendance des conditions aux limites.

3° La vitesse de refroidissement réalisée par le procédé expérimental décrit ci-dessus n'ayant jamais été assez grande pour qu'on retrouve à l'état liquide une fraction de la nitroglycérine mise en œuvre, la question semble demeurer entière de savoir si la réaction explosive est elle-même instantanée ou progressive; la première hypothèse est toutefois incompatible avec le fait que la transformation du liquide ou gaz s'accompagne d'une contraction. Il en résulte que, d'un bout à l'autre, la décomposition explosive est continue.

D'autre part, l'étude du gaz obtenu en faisant détoner dans une enceinte métallique, étanche et de grand volume, à l'intérieur de laquelle on avait au préalable fait le vide, des cartouches de dynamite 1 de diamètres variables, m'a permis de constater que sa composition varie encore de la même manière avec la vitesse de son refroidissement (la vitesse de la détente dépend du diamètre), mais que le régime permanent qui caractérise l'onde explosive cesse de pouvoir se maintenir dans la cartouche pour un diamètre de cette dernière supérieur à celui qui assurerait un refroidissement assez

brusque pour immobiliser le gaz dans l'état G_1. Ces résultats permettent de compléter comme suit les conclusions énoncées ci-dessus.

4° La réaction explosive est indépendante des conditions dans lesquelles l'explosif est employé et demeure la même, que le tir ait lieu en trou de mine, avec ou sans bourrage, ou à l'air libre. Les réactions résiduelles se développent, elles aussi, toujours suivant le même processus, mais elles peuvent s'arrêter avant d'avoir atteint leur terme final, le degré d'avancement auquel elles aboutissent dépendant essentiellement des conditions dans lesquelles se détendent les gaz qui y participent.

5° En tout état de cause, le régime permanent ne peut se maintenir dans une cartouche de dynamite que si les produits gazeux de la réaction explosive se détendent dans des conditions qui laissent aux réactions résiduelles la faculté de s'amorcer.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'agitation sur la formation des précipités*. Note de MM. **Volmar** et **Stahl**, transmise par M. Daniel Berthelot.

Au cours de ses recherches sur les entraînements par les précipités, M. Dutoit [1] a montré qu'ils sont dus, le plus souvent, à l'adsorption par les grains de sel insoluble qui se dépose d'une quantité plus ou moins notable de la solution au sein de laquelle ils se forment. La concentration de la gaîne liquide ainsi retenue étant supérieure à celle des eaux mères, le produit de solubilité peut y être atteint et les sels dissous se déposent en même temps que le précipité. Le phénomène est d'autant plus intense que la différence de solubilité entre les sels et le précipité est plus grande. Étudiant particulièrement l'entraînement du calcium par le sulfate et le chromate de baryum, M. Dutoit a préconisé, pour supprimer les phénomènes d'adsorption, et empêcher le produit de solubilité d'être atteint, d'effectuer la précipitation en opérant une agitation énergique.

Les entraînements par les précipités constituant l'un des principaux écueils des séparations gravimétriques, nous nous sommes proposé d'examiner l'influence de l'agitation sur quelques dosages, qui, par les méthodes habituelles, donnent toujours des résultats trop élevés. Nous avons comparé les chiffres obtenus, à partir de solutions identiques : 1° en agitant

(1) *Journal de Chimie physique*, t. **19**, 1921, p. 329.

simplement avec une baguette de verre; 2° en agitant énergiquement au moyen d'un dispositif mécanique tournant à une vitesse d'environ 250 tours à la minute.

La solution à titrer a été placée dans des vases en verre de Bohême de 10^{cm} de hauteur et 6^{cm} de diamètre, remplis au maximum au tiers de leur hauteur et chauffés électriquement; dans le liquide plongeait un agitateur en verre à deux ailettes de 4^{cm} de diamètre, entraîné par un moteur électrique dont la vitesse était réglée de telle façon que le cône de liquide qui se forme reste au moins à 1^{cm} des bords du récipient. Le réactif a été introduit goutte à goutte au voisinage des palettes, dans la région où l'agitation était la plus intense. L'opération a été ensuite terminée par la méthode habituelle.

I. *Dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum, en présence d'ions* NO^{3-}. — Une partie du baryum passe, au cours du dosage, à l'état de nitrate, peu soluble, qui est fortement entraîné par le sulfate formé; et le précipité obtenu a toujours un poids trop élevé. Il en est de même, lorsque l'on veut doser l'ion SO^{3--} en présence d'ions ClO^{5-}, ClO^{4-} ou de sels ammoniacaux. Nous avons utilisé la méthode habituelle de précipitation à chaud par le chlorure de baryum et opéré sur une solution décinormale d'acide sulfurique en présence des doses croissantes d'acide nitrique décinormal. Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

SO^4H^2 $\frac{N}{10}$.	NO^3H $\frac{N}{10}$.	SO^4Ba théorique.	SO^4Ba trouvé : Agitation ordinaire.	Agitation mécanique : 250 tours à la minute.
cm³	cm³	g	g	g
10	0	0,116	0,1161	0,1157
10	10		0,1180	0,1159
10	20		0,1192	0,1159

II. *Dosage du strontium à l'état d'oxalate en présence d'ions* Mg^{++}. — La séparation du strontium et du magnésium qui se présente dans l'analyse de presque tous les minéraux et toutes les eaux minérales renfermant du strontium, est basée sur la différence de solubilité des oxalates de strontium et de magnésium dans les sels ammoniacaux. Richards a montré que l'oxalate de magnésium est toujours peu soluble, même en présence d'un grand excès d'ions $(NH^4)^+$ et qu'une proportion appréciable de magnésium est toujours entraînée par le précipité de strontium.

Nous avons opéré sur 10^{cm^3} de solution à 2 pour 100 de chlorure de strontium cristallisé et additionnés de doses croissantes de solution à 2 pour 100 de magnésium; la précipitation a été effectuée à l'ébullition par l'oxalate d'ammonium en excès, en présence de 50^{cm^3} de solution à 20 pour 100 de chlorure d'ammonium. Après 12 heures de repos, le précipité d'oxalate a été filtré, lavé et transformé en sulfate de strontium par calcination en présence de sulfate d'ammonium.

Nous sommes arrivés aux résultats suivants :

$SrCl^2$ crist. 2 pour 100.	$MgCl^2$ crist. 2 pour 100.	SO^4Sr trouvé : Agitation ordinaire.	Agitation mécanique : 250 tours à la minute.
cm³	cm³	g	g
10	0	0,1358	0,1359
10	10	0,1364	0,1358
10	30	0,1373	0,1359
10	60	0,1385	0,1360

Les résultats précédents, d'accord avec ceux de M. Dutoit, montrent que par une agitation suffisamment énergique des liquides à analyser, on peut supprimer les entraînements, obtenir des précipités purs et simplifier considérablement certaines séparations quantitatives que les méthodes actuelles ne permettent guère d'effectuer avec certitude.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude ébullioscopique de la formation des sels doubles entre le cyanure mercurique et les halogénures alcalins et alcalino-terreux.* Note de MM. **F. Bourion** et **E. Rouyer**, présentée par M. G. Urbain.

Dans des Communications précédentes [1], nous avons appliqué la méthode ébullioscopique à l'étude de la formation des sels doubles en dissolution, entre des sels ayant un ion commun.

Dans le présent travail, les sels simples de chaque couple possèdent des ions distincts.

C'est que, en cherchant à étudier des couples du type $(CN)^2Hg$ — CNK, nous nous sommes heurtés à des difficultés d'application, résultant de la décomposition rapide à l'ébullition de la solution du cyanure alcalin et de l'absence de palier constant, l'élévation ébullioscopique variant de 1°,439 à 1°,224 pour une solution 1,75 M.

Nous avons toutefois obtenu un très bon palier pour un mélange équimoléculaire de cyanure mercurique et de cyanure de potassium, indice manifeste de la formation d'un complexe très stable.

Le cyanure mercurique a donné lui-même d'excellents paliers jusqu'à la concentration 1,75 M voisine de la saturation :

Concentration....	0,350	0,525	0,580	0,700	0,875	0,980	1,225	1,400	1,575	1,75
Δ_c..............	0,188	0,280	0,312	0,374	0,477	0,581	0,685	0,784	0,891	0,998
Élév. moléc. K...	0,514	0,516	0,516	0,511	0,515	0,517	0,516	0,511	0,509	0,508

[1] F. Bourion et E. Rouyer, *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1406; t. 176, 1923, p. 1708; t. 179, 1924, p. 86.

La valeur moyenne 0,513 de l'élévation moléculaire (rapportée à 1000g d'eau), étant voisine de la valeur normale 0,520, prouve que le corps n'est ni dissocié, ni associé de façon appréciable.

L'hydrolyse d'un sel d'acide faible et de base faible, qui est d'ordinaire très marquée, comme c'est le cas pour l'acétate d'aniline, est ici négligeable, car on peut calculer pour le degré d'hydrolyse x d'un sel du type du cyanure mercurique :

$$\frac{x^3}{1-x} = \frac{K_s K_e^2}{4c^2 K_a^2 K_b} \times \frac{1-\gamma_s}{(1+\gamma_a)^2(1-\gamma_b)} \quad \text{ou} \quad \frac{x^2}{1-x} = \frac{K_s K_e^2}{4c K_a^2 K'_b} \times \frac{1-\gamma_s}{(1-\gamma_a)^2}$$

selon que le produit de solubilité K'_b de l'hydrate métallique n'est pas atteint (1re formule), ou est atteint (2e formule), les paramètres γ et K désignant respectivement les degrés de dissociation ionique et les constantes d'équilibre, et c la concentration globale du sel. Ici K_s est particulièrement petit de l'ordre de 10^{-15}, et il en résulte une valeur très faible pour x.

Nous nous sommes alors adressés aux couples formés par le cyanure mercurique avec les chlorures de potassium, d'ammonium et de sodium, les bromure et iodure de potassium, puis les chlorures de magnésium et de baryum. Dans tous les cas nous avons observé des écarts notables, avec des paliers très nets; ces écarts ne sauraient correspondre, même partiellement, à une double décomposition entre les deux sels simples, car on n'aurait pas obtenu de point d'ébullition fixe, par suite de l'hydrolyse du cyanure alcalin qui aurait pris naissance.

A la concentration totale 1,75 M, on a observé pour les élévations des sels simples : $(CN)^2Hg$ 0°,998; ClK 1°,726; ClAm 1°,735; ClNa 1°,820; BrK 1°,823; IK 1°,968; Cl^2Mg 3°,667; Cl^2Ba 2°,831, et pour les mélanges :

Vol. pour 100 halog. alc.	20.	30.	36,6.	40.	50.	55.	60.	70.	80.
Écarts ClK...	0,185	0,239	—	0,272	0,282	—	0,274	0,231	0,179
» ClAm.	0,198	0,254	—	0,288	0,303	—	0,297	0,271	0,215
» ClNa..	0,178	0,224	—	0,255	0,265	—	0,259	0,221	0,179
» BrK...	0,278	0,373	—	0,422	0,446	—	0,420	0,371	0,281
» IK....	0,380	0,515	—	0,608	0,675	0,680	0,651	0,576	0,423
» Cl_2Mg.	0,449	0,569	—	0,625	0,647	0,652	0,611	0,520	0,388
» Cl_2Ba.	0,339	0,425	0,465	0,464	0,437	—	0,397	0,332	0,236

et pour le couple $(CN)^2Hg$ — ClK, à la concentration totale 3M; 1°,985 (calculé) pour $(CN)^2Hg$; 3°,288 pour ClK, et les écarts :

Vol. ClK pour 100	40.	45.	50.	55.	60.	70.	80.	90.
Écarts	0,703	0,718	0,720	0,706	0,667	0,553	0,409	0,213

pour le couple $(CN)^2Hg - Cl^2Mg$ à la concentration totale 1M; 0°,541 pour $(CN)^2Hg$; 1°,630 pour Cl^2Mg, et les écarts :

Vol. Cl^2Mg pour 100....	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.	90.
Écarts	0,066	0,131	0,177	0,204	0,216	0,198	0,151	0,106	0,054

puis pour le couple $(CN)^2Hg - Cl_2Ba$ à la concentration totale 2,5M; 1°,510 (calculé) pour $(CN)^2Hg$; 4°,510 pour Cl^2Ba, et les écarts :

Vol. % Cl^2Ba ..	15.	20.	30.	36,6	40.	50.	60.	70.	80.	90.
Écarts.	0,542	0,617	0,756	0,789	0,780	0,733	0,621	0,510	0,364	0,194

De l'examen de ces données, il résulte :

1° Que le cyanure mercurique donne avec les chlorures de potassium, ammonium et sodium, bromure et iodure de potassium, chlorure de magnésium, un maximum dans la région 50-50, correspondant à des combinaisons équimoléculaires; toutes ces combinaisons ont été isolées, sauf dans le cas du magnésium;

2° Le maximum est un peu plus élevé pour ClAm que pour ClK et pour ClK que pour ClNa; beaucoup plus grand pour BrK que pour ClK, et pour IK que pour BrK, résultats en rapport avec les aptitudes respectives qu'ont les halogènes à donner des complexes;

3° Le maximum pour IK est un peu déplacé vers le sel alcalin pur, probablement à cause de la présence d'une faible proportion de complexe plus riche en iodure alcalin;

4° Seul le chlorure de baryum donne un maximum dans la région de 64 de $(CN)^2Hg$, caractérisant le sel double $2[(CN)^2Hg], Cl^2Ba$ (qui a été isolé), mélangé vraisemblablement d'un peu de sel double en proportions équimoléculaires. C'est la première fois qu'un sel double de ce type a été reconnu par la méthode cryoscopique ou ébullioscopique. Nous en indiquerons bientôt un exemple encore plus net.

Signalons enfin que MM. Shibata, Ynouye et Nakatsuka [1], en appli-

---

[1] Y. Shibata, T. Ynouye et Y. Nakatsuka, *Japanese Journal of Chemistry*, t. 1, 1922, p. 1.

quant à de tels mélanges leur méthode d'étude des sels complexes, basée sur l'observation du spectre d'absorption ultraviolet, ont dû faire des réserves sur les conclusions à tirer de leurs mesures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Eutectiques du camphène avec d'autres terpènes.* Note de M. G. **Austerweil**, présentée par M. A. Béhal.

La séparation du camphène d'avec d'autres terpènes présente de sérieuses difficultés [1]. Quoiqu'il se trouve dans la fraction terpénique de beaucoup d'huiles essentielles il n'en a pu être que rarement isolé, et ce, seulement lorsque la teneur de la fraction en camphène était très élevée. Ainsi Golubeff [2] et Schindelmeiser [3] ont réussi à l'isoler par congélation de l'huile essentielle des aiguilles de pin de Sibérie; les chimistes de la Maison Schimmel ont réussi à le séparer des premières fractions de l'essence de citronelle de Ceylan, mais seulement après précipitation sous forme de son composé mercuro-acétique [4].

Certains travaux industriels récents tendant soit à l'utilisation de la fraction terpénique de l'essence des aiguilles de pin canadien (*Abies canadensis*), soit à la transformation directe du pinène en camphène à l'aide de produits amphotères, conduisent à la nécessité d'étudier de près les causes qui rendent difficile la séparation d'un mélange de terpènes et de camphène, qui, seul cristallin, devrait pourtant se séparer facilement. *C'est la formation entre le camphène et d'autres terpènes, d'eutectiques à point de fusion excessivement bas, et à teneur de camphène relativement élevée qui empêche cette séparation.* Ainsi un mélange de camphène inactif et d'essence de térébenthine française (P. E. 155-156° C.) donne un eutectique à point de fusion d'environ −118°, à une teneur de 30 pour 100 de camphène environ; de sorte que si l'on a un mélange de pinène et de camphène plus pauvre en camphène que 30 pour 100 environ, ce sera le pinène qui cristallisera par congélation et à des températures inférieures à − 60° C.

Le point de fusion des eutectiques formés entre quelques terpènes mélangés à différents pourcentages de camphène inactif est indiqué dans le tableau suivant :

(1) Semmler, *Die Aether. Oele*, vol. 2, p. 54.

(2) Golubeff, *Jour. Soc. Chim. Russ.*, t. 20, 1888, p. 1585.

(3) Scindelmeiser, *Chem. Zeits.*, 1903, p. 73.

(4) *C. R. de Schimmel*, vol. 1, 1903, p. 85.

I. Teneur en pour 100 de camphène.	II. α-pinène.	III. β-pinène.	IV. Mélange d'α et β-pinène (ess. de téréb. rect.).	V. Dipentène.
80....	+ 15° C.	+ 20° C.	+ 6° C.	− 6° C.
60....	− 27	− 21	− 29	− 52
50....	− 39	− 50	− 51	− 78
40....	− 65	− 74	− 75	− 98
30....	−115	−110	−101	−111
20....	−108	− 95	− 85	−105
10....	− 89	− 75	− 68	− 96

La colonne I donne la proportion de camphène dissous dans les terpènes énumérés en tête des autres colonnes; les nombres des colonnes II à V donnent le point de fusion de ces différentes solutions.

Il résulte de ce qui vient d'être dit que la séparation par cristallisation du camphène avec d'autres terpènes qui l'accompagnent est très difficile, si la teneur du mélange en camphène ne dépasse pas 30 pour 100 environ. Pour des teneurs inférieures, il faudrait déplacer le point eutectique et congeler sous pression. La séparation ne devient commode que lorsque la teneur du mélange en camphène dépasse 30 pour 100. Pour des mélanges plus pauvres en camphène, la séparation doit se faire par d'autres méthodes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un cas particulier de la filtration.* Note de M. **C. Dosios**, présentée par M. Jean Perrin.

Il est bien connu qu'il est difficile de débarrasser un gaz des suspensions ultramicroscopiques qu'il contient, tandis que ses impuretés gazeuses, ou à l'état de vapeur, sont aisément captées par un simple barbotage dans un liquide approprié; cette difficulté, qui a été surtout remarquée vers la fin de la grande guerre, après l'introduction des arsines solides dans les gaz de combat, s'explique facilement par la théorie cinétique.

C'est que les molécules possèdent des vitesses supérieures à celles des suspensions, et par ce fait la probabilité pour elles de parcourir une longueur donnée, et par cela de rencontrer des parois captantes sont, pour le même intervalle de temps, plus grandes. La loi des déplacements a été vérifiée d'ailleurs par les expériences de M. Jean Perrin (¹).

(¹) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 8ᵉ série, t. **18**, 1909, p. 82.

Je me propose ici d'examiner le cas où l'on voudrait débarrasser le fluide des suspensions qu'il contient en le faisant traverser par un filtre.

Ce dernier agit d'abord par simple criblage, en arrêtant toute particule de dimensions plus grandes que celles de ses pores, l'action de la paroi filtrante ne se borne cependant pas là.

Supposons le cas, où la surface de séparation filtre-fluide manifeste pour les particules une adsorption positive, ces dernières suivent le fluide dans sa translation, tout en possédant chacune son mouvement brownien propre. Pour simplifier les calculs, qui n'ont en vue que l'établissement d'un principe, nous admettrons que les forces d'adsorption, dans le cas où leur action ne serait pas négligeable aux distances considérées, sont newtoniennes.

La moyenne des carrés des déplacements des particules, soumises au mouvement brownien, est donnée par la formule d'Einstein

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\pi\zeta r}\,t$$

qui, bornée aux variables qui nous intéressent, se réduit à

$$\overline{\Delta^2} = \lambda^2 \frac{t}{r}.$$

Représentons maintenant par R le rayon de la section du pore : la distance moyenne M à franchir par un point mobile, se trouvant sur ladite section et cheminant vers la circonférence, est donnée par l'intégrale

$$M = \frac{4}{\pi R}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{R} \alpha\sqrt{1 - \frac{\alpha^2}{R^2}\sin\theta\, d\theta\, d\alpha},$$

où α représente la distance au centre de la section du point de rencontre d'une corde donnée avec un diamètre, pris comme direction de repère et θ l'angle de ces deux droites; cette intégrale donne environ

$$M = 0,85\,R = k R.$$

L'expression donnant la moyenne des temps exigés par les corpuscules en suspension, pour atteindre les parois du pore, serait donc de la forme

$$t = \frac{1}{\lambda^2}(kR - r)^2 r = \frac{R^3}{\lambda^2}\left(k - \frac{r}{R}\right)^2 \frac{r}{R},$$

expression qui s'annule pour $\frac{r}{R} = k$ et $r = 0$ et dont la dérivée s'annule

pour $\frac{r}{R} = k$ et $\frac{r}{R} = \frac{k}{3}$; la première de ces valeurs correspond à un minimum qui est o, chose à laquelle il fallait s'attendre, étant donné que d'après la mise en équation du problème, il n'y a pas de distance à franchir, les dimensions de la particule égalant, pour ainsi dire, l'espace libre moyen du pore; la seconde valeur de t, correspondant à $\frac{r}{R} = \frac{k}{3}$, est un maximum.

Il s'ensuivrait qu'en cas où des corpuscules, se trouvant en suspension dans un fluide, passent, entraînées par ce dernier à travers les pores d'un filtre, dont les parois exercent sur elles une adsorption positive, le filtre manifesterait sur ces suspensions une action sélective; il laisserait passer de préférence des corpuscules de certaines dimensions en captant plus facilement les plus petites ou les plus grandes.

Les considérations ci-dessus se rapportent au cas le plus simple, de corpuscules sphériques, se mouvant dans un canal cylindrique, la généralisation cependant, quoique comportant de grandes difficultés de calcul, est facile à envisager en principe; il suffit que la section du pore soit de forme admettant le sens d'une distance moyenne de ses points à son périmètre et que la forme des corpuscules permette de concevoir un rayon moyen.

Il serait intéressant de rapprocher cette manière de voir de l'action sélective des parois semi-perméables.

MÉTALLURGIE. — *Sur la formation des loups dans les fours à cuve.* Note de M. B. Bogitch, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Sous le nom de loups, les métallurgistes désignent de gros blocs métalliques, souvent riches en fer, qui se forment fréquemment dans la partie inférieure (creuset) des fours à cuve employés pour la fusion des minerais.

Ces blocs de métal, solidifié spontanément, causent de graves soucis à ceux qui conduisent les fours. Il arrive, en effet, parfois que le loup grossisse au point d'envahir tout le creuset et obstruer les trous de coulée, d'où arrêt forcé du fourneau.

Jusqu'ici la formation des loups a été attribuée à un refroidissement momentané et accidentel du four, qui provoquerait la solidification des matières liquides à l'intérieur du creuset. Il faut reconnaître que si cette explication est valable dans certains cas, elle est insuffisante dans bien

d'autres, notamment pour les fours à cuve utilisés dans la fusion des minerais pour mattes.

Dans ce dernier cas, la formation d'un loup est toujours précédée par la séparation du métal fondu en deux couches : l'une très sulfureuse (S = 15-20 pour 100), très fusible et légère; l'autre, peu sulfureuse (S = 3-5 pour 100), peu fusible et lourde, se figeant facilement au fond du creuset en donnant un loup. D'où il résulte que pour éviter la production des loups, il faudrait avant tout empêcher cette séparation du métal en deux couches.

Dans notre Note sur la désulfuration des métaux par la chaux ([1]) nous avons montré que la fusion des sulfures métalliques en présence de la chaux et *d'un excès de charbon* donne lieu, dans le partage du soufre, à un équilibre tel, que la majeure partie du soufre se combine avec la chaux et très peu avec le métal. Que se passera-t-il si le charbon ajouté au mélange à fondre n'est plus en excès? *A priori*, le partage de soufre variera en fonctions de la quantité de charbon : moins il y aura de charbon, plus il y aura de soufre dans le métal et inversement.

Les expériences de laboratoire que nous avons effectuées à ce sujet ont confirmé la règle énoncée ci-dessus. En fondant, en effet, des oxydes de fer ou de nickel avec du silicate de chaux et du sulfure de calcium, nous avons obtenu des culots métalliques contenant de 3 à 20 pour 100 de soufre, suivant les quantités de charbon introduites dans les mélanges à fondre.

Le tableau ci-dessous indique la composition en poids de quelques-uns de ces mélanges et les teneurs en soufre des culots métalliques obtenus après la fusion.

	Poids en grammes des corps fondus.						
Mélanges.	Fe^2O^3.	NiO.	SiO^2.	CaO.	CaS.	C.	Culots métalliques.
I.....	160	»	120	112	36	30	Fer à 11,5 pour 100 de soufre.
II....	»	»	»	»	»	40	Fer à 3,2 »
III...	»	148	»	»	72	20	Nickel à 19,6 »
IV...	»	»	»	»	»	30	Nickel à 4,4 »

Considérons maintenant une section horizontale d'un four à cuve, dans le voisinage des tuyères, par exemple. Dans cette section la température et l'atmosphère ne sont évidemment pas les mêmes en tous les points. Plus on s'approche du centre du fourneau, plus les gaz qui y circulent sont riches en oxyde de carbone et pauvres en acide carbonique. Il existe donc

([1]) *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 103.

dans le fourneau des zones, à allure plus ou moins réductrice; par conséquent, la composition de la matte obtenue variera d'un point à l'autre du fourneau; vers la périphérie, la matte sera très sulfureuse; au centre, elle sera pauvre en soufre.

Si le fourneau est construit et conduit de façon que l'air insufflé puisse pénétrer jusqu'au centre (water-jacket rectangulaire très allongé), la proportion du métal peu sulfureux sera relativement faible. Ce métal peu fusible sera d'ailleurs dissous sans difficulté, dans le creuset, par la matte très sulfureuse produite dans les zones périphériques.

Par contre, dans un fourneau de grand diamètre, fonctionnant à allure chaude (beaucoup de CO dans les fumées), la quantité de métal pauvre en soufre sera considérable. Celui-ci se déposera constamment dans le creuset et l'on constatera alors que le fourneau tend à former des loups, au plus léger refroidissement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la pennone ou tétraméthyl-2.2.3.3-pentanone-4.* Note de MM. R. LOCQUIN et W. SUNG, présentée par M. A. Haller.

Nous avons précédemment relaté (1) que sous l'action des composés organo-magnésiens $R''MgX$, les méthylcétones-α-hydroxylées

$$RR'=C(OH)-CO-CH^3$$

fournissent les pinacones correspondantes

$$RR'=C(OH)-C(OH)CH^3(R'')$$

et parmi ces dernières nous avons décrit le tert.-butyl-2-méthyl-3-butanediol-2.3 ou triméthyl-tert.-butyl-glycol :

$$(CH^3)^3\equiv C-C(OH)CH^3-C(OH)(CH^3)^2.$$

Richard (2) avait déjà préparé cette dernière pinacone par action de CH^3MgI sur les éthers de l'acide tétraméthyllactique. L'ayant fait bouillir pendant quelques heures avec de l'acide sulfurique à 20 pour 100, il signala que la déshydratation n'était pas intégrale et qu'elle ne donnait naissance qu'à l'*hexaméthylacétone* $(CH^3)^3\equiv C-CO-C\equiv(Cu^3)^3$,

---

(1) LOCQUIN et W. SUNG, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 682.

(2) A. RICHARD, *Thèse*, Paris, 1910, p. 63; *Ann. Ch.*, t. 21, 1910, p. 391.

corps liquide bouillant à 150°, déjà obtenu différemment par MM. Haller et Bauer [1].

L'hexaméthylacétone ainsi produite provient manifestement de la transposition pinacolique représentée par le schéma ci-dessous :

$$(CH^3)^3 \equiv C - \underset{OH}{\overset{CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - \underset{OH}{\underset{|}{C}}\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rightarrow (CH^3)^3 \equiv C - CO - C \equiv (CH^3)^3.$$

Or, ayant renouvelé les essais de pinacolisation du triméthyl-tert.-butylglycol, nous avons constaté que la déshydratation peut être rendue totale [2] et qu'en tout cas, que cette déshydratation soit complète ou partielle, l'hexaméthylacétone formée ne représente qu'une faible partie (de 6 à 7 pour 100) de la réaction, alors que le produit principal (plus de 76 pour 100) est constitué par un liquide sirupeux, bouillant de 166° à 170°, se prenant rapidement en masse, extraordinairement sublimable et correspondant exactement à la composition $C^9H^{18}O$ qui est également celle de l'hexaméthylacétone.

Ce corps, donnant une oxime et une semicarbazone qui seront décrites plus loin, et rien ne permettant de supposer qu'on a affaire à un aldéhyde, renferme évidemment une fonction cétonique dans sa molécule. D'autre part, quand on l'oxyde au moyen de NaOBr et, de préférence, au moyen de l'acide nitrique à environ 52 pour 100 bouillant, on le transforme (intégralement dans ce dernier cas) en un monoacide fondant à 200°, auquel les données analytiques assignent la composition $C^8H^{16}O^2$. Cet acide ne possédant qu'un atome de carbone de moins que le corps primitif, la seule manière d'interpréter les faits ci-dessus est de considérer le corps en question comme constitué par la pinacoline

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown \\ CH^3 - \\ CH^3 \diagup \end{matrix} C - \overset{CH^3}{\underset{CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CO - CH^3$$

qui — toute hypothèse sur l'aptitude migratrice des différents radicaux

---

(1) HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 584.

(2) Les meilleurs résultats sont fournis par chauffage du glycol à 150°-160° pendant 7 ou 8 heures avec environ six fois son poids d'acide phosphorique étendu ($d = 1,13$) ou bien encore par l'emploi de SO^4H^2 concentré, à la température de 0°, comme le fit Meerwein dans des circonstances analogues (*Lieb. Ann.*, t. 419, 1919, p. 121 à 159).

étant écartée, résulterait de l'une ou de l'autre des deux transpositions schématisées ci-dessous :

$$(CH^3)^3 \equiv C - \underset{OH}{\overset{CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - \underset{OH}{\underset{|}{C}} \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} \qquad \text{ou} \qquad (CH^3)^3 \equiv C - \underset{OH}{\overset{CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - \underset{OH}{\underset{|}{C}} \begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{\text{indifféremment}} (CH^3)^3 \equiv C - \underset{CH^3}{\overset{CH^3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - CO - CH^3.$$

Cette nouvelle cétone serait donc la 2.2.3.3-tétraméthylpentanone-4. Nous proposons de la désigner par le nom plus court de *pennone* (de *penna*, plume) mot qui a l'avantage de rappeler son squelette barbelé et sa grande volatilité.

Tant par ses propriétés que par celles de ses dérivés, la pennone est un des corps les plus étranges que nous ayons rencontrés dans la série grasse.

Tout d'abord, elle ne réagit que lentement sur l'hydroxylamine. Il faut insister avec le réactif de Crismer pour avoir son *oxime*, corps également très sublimable, bouillant de 215° à 220°, fondant à 125° et dont la saponification est difficile. De même, avec la semicarbazide (base) en solution acétique ou hydro-alcoolique elle ne se transforme qu'à la longue en *semicarbazone* fondant à 207°-208° dont on régénère aisément la *pennone pure* qui se présente alors sous l'aspect d'une masse vitreuse, très soluble dans tous les dissolvants, ayant à s'y méprendre l'odeur et l'aspect du camphre, bouillant exactement à 167°,5 sous 746^{mm} et fondant à 63°-64°. Réduite par le sodium et l'alcool, elle fournit l'alcool secondaire correspondant ou *pennol* bouillant à 179°-180° et fondant vers 50°.

Quant à l'acide en $C^8H^{16}O^2$ fondant à 200° qui résulte de l'oxydation de la pennone ou du pennol et qui est par conséquent l'*acide α-α-β-β-tétraméthylbutyrique* facilement soluble dans l'alcool, l'éther, etc., il est remarquable par son point de fusion élevé et par sa résistance à l'éthérification. Néanmoins en passant par l'intermédiaire de son *chlorure* qu'il suffit de verser dans l'alcool absolu, on le transforme intégralement en *α-α-β-β-tétraméthylbutyrate d'éthyle*, liquide mobile bouillant à 168°-169° sous 746^{mm} qui, une fois formé, résiste à son tour très énergiquement aux agents de saponification acides ou alcalins et refuse absolument de se laisser réduire par le sodium et l'alcool.

Les propriétés très spéciales de la pennone et de ses dérivés sont sans nul doute attribuables au squelette particulier des molécules de ce genre dans lesquelles figurent deux atomes de carbone tétrasubstitués comparables à ceux qui figurent dans les molécules des corps de la série du camphre.

D'autre part, étant donné que la pennone représente de beaucoup le produit principal de la transposition pinacolique du triméthyl-tert.-butylglycol, la formation tout à fait accessoire d'hexaméthylacétone dans la même opération ne saurait — contrairement à ce qu'on avait cru précédemment faute de renseignements ([1]) — constituer un argument bien sérieux à l'appui des hypothèses qui ont été émises relativement à la comparaison de l'aptitude migratrice des divers radicaux aliphatiques dans les transpositions pinacoliques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des sulfates dialcooliques mixtes sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes.* Note de M. L. Bert présentée par M. A. Haller.

On sait que les sulfates neutres de méthyle ([2]), d'éthyle ([3]) ou d'isopropyle ([4]) réagissent par double décomposition sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et permettent ainsi d'introduire un groupe méthyle, éthyle ou isopropyle dans un composé organique. La difficulté de préparation des éthers sulfuriques symétriques, autres que ceux mentionnés ci-dessus, a vraisemblablement empêché jusqu'ici d'étendre cette réaction au delà du terme en C^3 de la série des alcools gras. L'obtention plus aisée des éthers sulfuriques mixtes dans lesquels l'un des restes d'alcools est éthylique nous a engagé à étudier leur mode de réaction sur les organomagnésiens. La présente Note résume nos observations sur ce sujet.

I. *Préparation de sulfovinates alcooliques.* — Nous avons préparé les sulfovinates de méthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, isoamyle, par action du chlorosulfonate d'éthyle sur les alcoolates de sodium correspondants, mis en suspension dans de l'éther anhydre refroidi vers — 10° ([5]).

Les sulfovinates d'isopropyle et d'isoamyle ont été découverts par Bushong (*loc. cit.*); nous confirmons toutes ses données. Le sulfovinate de méthyle est mal connu; ceux de propyle et de *n*-butyle n'ont pas encore été

([1]) Meerwein, *loc. cit.*

([2]) A. Werner et F. Zilkens, *D. ch. G.*, t. 36, 1903, p. 2116; J. Houben, *Ibid.*, p. 3083.

([3]) H. Gilman et R.-E. Hoyle, *Am. chem. Soc.*, t. 44, 1922, p. 2621.

([4]) L. Bert, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 840.

([5]) F.-W. Bushong, *Amer. Chem. J.*, t. 30, 1903, p. 212.

signalés. Nous donnons ci-dessous leurs caractéristiques et les rendements des opérations, calculés par rapport au chlorosulfonate d'éthyle employé à la dose de 100^g ($\frac{2}{3}$ de mol-gr environ) pour 1 mol-gr d'alcoolate de sodium.

Sulfovinate de méthyle : $SO^2\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. — Huile incolore, à odeur de menthe poivrée.

$$\text{Éb}_{15} = 85°; \quad D^{16,5} = 1,228; \quad n_D^{16,5} = 1,399.$$

Analyse. — S pour 100 : 22,76 (théorie, 23,00).
Rendement : 20 pour 100.

Sulfovinate de propyle : $SO^2\left\langle\begin{matrix}OC^3H^7\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. — Huile incolore, à odeur rappelant celle que produit la torréfaction du cacao.

$$\text{Éb}_{18} = 107°\text{-}108°; \quad D^{16,5} = 1,140; \quad n_D^{16,5} = 1,411,$$

Analyse. — S pour 100 : 18,84 (théorie, 19,04).
Rendement : 30 pour 100.

Sulfovinate de n-butyle : $SO^2\left\langle\begin{matrix}OC^4H^9\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$. — Huile incolore, à odeur fruitée agréable.

$$\text{Éb}_{20} = 117-118°; \quad D^{18} = 1,112; \quad n_D^{18} = 1,415.$$

Analyse. — S pour 100 : 17,65 (théorie 17,58).
Rendement : 55 pour 100.

II. *Action sur* C^6H^5MgBr. — On ajoute goutte à goutte la solution éthérée de sulfovinate alcoolique à une quantité équimoléculaire de bromure de phénylmagnésium. La réaction est moins violente qu'avec le sulfate diméthylique, mais néanmoins très nette, ce qui manifeste la vive ébullition de l'éther et l'apparition d'une masse pâteuse blanchâtre. Le produit de la réaction est traité à la façon habituelle; le liquide restant après élimination de l'éther est fractionné; chaque fraction est enfin rectifiée sur du sodium jusqu'à ce que celui-ci reste brillant. On isole ainsi :

1° Avec le sulfovinate de méthyle une portion passant de 105° à 110°, renfermant du toluène. La quantité de carbure recueillie étant trop faible pour permettre une détermination précise des constantes physiques, nous l'avons identifié par nitration. Une première nitration nous a fourni une huile jaunâtre à odeur de mononitrotoluènes, abandonnant quelques cristaux dans un mélange glace-sel. Une nitration plus avancée de cette huile nous a donné un corps cristallisé en aiguilles jaunâtres, fondant à 70° et dont le point de fusion n'a pas varié par mélange avec du *m*-dinitrotoluène pur, ce qui l'identifie à ce dernier.

2° Avec les quatre autres sulfovinates, une portion 130°-140° qui fournit après rectifications un carbure que l'ensemble de ses constantes physiques suffit à identifier à l'éthylbenzène :

$$\text{Éb}_{\text{corr.}} = 135^\circ\text{-}136^\circ; \quad D^{16,5} = 0,865; \quad n_D^{16,5} = 1,498,$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{D} = 35,9$$

$R_m = 35,54$ (données d'Eisenlohr pour les réfractions atomiques).

Nous n'avons pu identifier d'autres carbures que le toluène pour le 1° et l'éthylbenzène pour le 2°. Les rendements en carbure ne dépassent pas 30 pour 100. En mettant en présence 2^{mol} de C^6H^5MgBr et 1^{mol} de sulfovinate alcoolique et en élevant la température par remplacement de l'éther par du toluène, nous n'avons pas davantage réussi à obtenir d'autres carbures.

En résumé, nous pouvons conclure de ce qui précède, que, dans l'action d'un sulfate dialcoolique mixte sur une combinaison organomagnésienne mixte, seul le résidu alcoolique le moins carboné participe à la double décomposition et se soude au radical organique du magnésien.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de stéréo-isomères dans la série du cyclohexanol disubstitué.* Note de MM. **Marcel Godchot** et **Pierre Bedos**, présentée par M. A. Haller.

La présente Note a pour but d'indiquer le mode d'obtention de deux chlorhydrines stéréo-isomères issues du Δ_3-méthylcyclohexène et de deux diméthyl-1.4-cyclohexanols-2 stéréo-isomères.

I. L'action de l'acide hypochloreux, engendré à l'aide de la monochlorourée suivant le procédé de Detœuf [1], sur le Δ_3-méthylcyclohexène donne naissance à un mélange de deux chlorhydrines *cis* et *cis-trans*, bouillant entre 95° et 105° sous 15^{mm}, et dont la constitution chimique, ainsi que nous nous proposons de le démontrer dans une très prochaine Note, est représentée par la formule

$$CH^3.HC\langle\begin{matrix} CH^2 & CHOH \\ {}_{4}\ {}^{3} & {}^{2}\ {}_{1} \\ {}_{5} & {}_{6} \\ CH^2 & CH^2 \end{matrix}\rangle CHCl$$

Chloro-1-méthyl-4-cyclohexanol-2.

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 1922, p. 102.

II. Nous avons pu démontrer l'existence de deux chlorhydrines stéréo-isomères dans le mélange (Éb. 95°-105° sous 15^{mm}) en fractionnant ce dernier, par distillations répétées sous 15^{mm}, en deux portions, l'une bouillant entre 95°-99° ($d_{13} = 1,1049$; $n_D^{13} = 1,4852$; R. M. trouvée : 38,53; R. M. calculée pour $C^7H^{13}OCl$: 38,68) et l'autre bouillant entre 99°-105° ($d_{13} = 1,109$; $n_D^{13} = 1,4847$; R. M. trouvée : 38,36).

En faisant ensuite réagir sur chacune de ces portions l'iodure de méthylmagnésium de façon à provoquer les réactions

$$CH^3.HC\langle{}^{CH^2\ CHOH}_{CH^2\ CH^2}\rangle CHCl + 2CH^3MgI$$

$$\rightarrow CH^3.HC\langle{}^{CH^2\ CHOMgI}_{CH^2\ CH^2}\rangle CH.CH^3 \rightarrow CH^3HC\langle{}^{CH^2\ CHOH}_{CH^2\ CH^2}\rangle CH.CH^3$$

et, en suivant la technique indiquée par M. Grignard [1], on obtient, avec la portion (95°-99°), un diméthyl-1.4-cyclohexanol-2, donnant presque uniquement un allophanate assez peu soluble dans l'alcool et fusible à 158°, tandis qu'avec la portion (99°-105°) on obtient un diméthyl-1.4-cyclohexanol-2 dont l'allophanate, fusible à 125°, est beaucoup plus soluble dans l'alcool et n'est accompagné que de traces d'allophanate. F. à 158°.

Ces deux alcools, qui sont liquides et d'odeur assez agréable, sont obtenus ensuite dans un grand état de pureté en les régénérant respectivement de leur allophanate. Ils possèdent alors les constantes physiques suivantes :

	Diméthyl-1.4-cyclohexanol-2 de l'allophanate.	
	F. 158°.	F. 125°.
P. éb. (corrigé) sous 760^{mm} ...	175°	177°
D_{17}	0,9066	0,9079
n_D^{17}	1,4521	1,4544
R. M. trouvée	38,09	38,20
R. M. calculée pour $C^8H^{16}O$...	38,34	38,34

III. Ces deux diméthylcyclohexanols sont certainement deux stéréo-isomères car, oxydés séparément en milieu acétique par l'acide chromique, ils donnent naissance à une seule cétone, une diméthyl-1.4-cyclohexa-

(1) *Comptes rendus*, t. 141, 1905, p. 44.

none-2 :

$$\begin{array}{c} CH^2\ CO \\ CH^3.HC\langle \quad \rangle CH.CH^3, \\ CH^2\ CH^3 \end{array}$$

[P. éb. 171°-172° (corrigé); semicarbazone, P. F. 122°],

identique du reste à celle déjà décrite et obtenue par nous en oxydant le diméthylcyclohexanol, issu de l'action de CH^3MgI sur l'oxyde du Δ_3-méthylcyclohexène. Ce fait nous fixe en outre sur la position relative des deux CH^3 dans ce dernier diméthylcyclohexanol qui fournit également un allophanate fusible à 158°.

IV. En résumé, ces recherches démontrent l'existence de deux nouveaux diméthyl-1.4-cyclohexanols-2 stéréo-isomères auxquels correspond une nouvelle diméthyl-1.4-cyclohexanone-2. Ces alcools se trouvent être des stéréo-isomères du diméthyl-1.4-cyclohexanol-2 découvert par MM. Sabatier et Mailhe ([1]), en hydrogénant par la méthode catalytique au nickel, le diméthyl-1.4-phénol-2 et dont l'oxydation leur avait fourni une diméthyl-1.4-cyclohexanone-2 (Eb. 176°-semicarbazone, P. F. 155°) qui se trouve être une cétone stéréo-isomère de celle décrite par nous.

Tous ces faits s'accordent du reste parfaitement avec la théorie qui prévoit l'existence possible de quatre diméthyl-1.4-cyclohexanols-2 stéréo-isomères auxquels doivent correspondre deux diméthyl-1.4-cyclohexanones-2 stéréo-isomères.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse de l'α-n-butylpyrrolidine.* Note de MM. E.-E. **Blaise** et A. **Cornillot**, présentée par M. A. Haller.

Au cours de recherches sur la cyclisation des diamines par action de la chaleur sur leurs chlorhydrates, l'un de nous a donné antérieurement, en collaboration avec M. Houillon ([2]), une méthode de synthèse de l'α-*n*-butylpyrrolidine. Depuis cette époque, M. Kurt Hess, cherchant à réaliser la synthèse de cette même base en suivant une voie d'ailleurs tout autre, a obtenu un produit qui paraît absolument différent de celui que nous avons décrit. Afin de lever cette contradiction, il nous a semblé que le mieux était, non pas de répéter des travaux matériellement exacts, mais de

([1]) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 1411.

([2]) E.-E. Blaise, *Comptes rendus*, t. 142, 1906, p. 1541 et t. 143, 1906, p. 361.

préparer l'α-*n*-butylpyrrolidine à l'aide d'un troisième processus synthétique.

Nous avons pensé, tout d'abord, à condenser la pyrrolidone avec l'iodure de butylmagnésium et à hydrogéner l'α-*n*-butylpyrroline résultant de la déshydratation du produit de condensation :

$$\begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CO \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown C^4H^9 \end{array} \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C-C^4H^9 \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ N \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CH-C^4H^9 \\ \diagdown \; \diagup \\ NH. \end{array}$$

Mais il nous a été absolument impossible d'obtenir une alcoylation de la pyrrolidone par action du dérivé organomagnésien. Nous avons alors utilisé un procédé dont le principe a été donné par Gabriel [1]. La β-iodéthylphtalimide est condensée avec le *n*-valérylacétate d'éthyle potassé; le produit de condensation, par hydrolyse bromhydrique, fournit l'α-*n*-butylpyrroline et celle-ci est finalement hydrogénée.

$$C^6H^4\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{array}N-CH^2-CH^2I+C^4H^9-CO-CHK-CO^2C^2H^5$$

$$\rightarrow C^6H^4\begin{array}{c}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{array}N-CH^2-CH^2-CH\begin{array}{l}\diagup CO-C^4H^9 \\ \diagdown CO^2C^2H^5\end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad CO-C^4H^9 \\ \diagdown \\ NH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \quad C-C^4H^9 \\ \diagdown \; /\!\!/ \\ N \end{array}$$

Nous ne nous occuperons, dans la présente Note, que de la préparation de l'α-*n*-butylpyrroline. L'iodéthylphtalimide résulte de la double décomposition entre l'iodure de sodium et la brométhylphtalimide; ce corps, décrit comme fondant à 84° (Bayer, brevet 164510, 1914), fond en réalité, à 94°, à l'état pur. D'autre part, le *n*-valérylacétate d'éthyle, encore inconnu, a été obtenu en suivant la méthode donnée par l'un de nous : condensation de l'iodure de *n*-butyle-magnésium avec le cyanacétate d'éthyle [2]. Cet éther, purifié par transformation en dérivé magnésien constitue un liquide à odeur assez forte, bouillant à 112°, sous 18^{mm}. La semicarbazide le transforme en la carbamylpyrazolone correspondante, qui cristallise aisément dans l'alcool et fond à 165°. La phénylhydrazine donne la butylphénylpyrazolone, qui fond à 79°.

---

(1) *Berichte*, t. 42, p. 1239.

(2) *Comptes rendus*, t. 132, 1901, p. 978.

La condensation du valérylacétate d'éthyle potassé avec la β-iodéthylphtalimide ne se réalise pas sans difficulté, en raison du peu d'acidité de l'éther β-cétonique. Le produit obtenu est d'ailleurs liquide et ne peut être distillé sans décomposition. Aussi a-t-il été hydrolysé directement, au moyen de l'acide bromhydrique. En alcalinisant ensuite et entraînant par un courant de vapeur d'eau, on obtient l'*α-n*-butylpyrroline. Celle-ci constitue un liquide incolore, à odeur forte, bouillant très bien à 68°,5, sous 19^{mm}. Le chloroplatinate $(C^8H^{16}NCl)^2PtCl^4$ cristallise en longues aiguilles prismatiques rouges; chauffé, il noircit vers 170° et fond avec décomposition à 182°-183°.

Le chloraurate se sépare sous forme d'huile jaune, mais n'a pu être obtenu cristallisé. Par contre, l'action du cyanate de potasse sur le chlorhydrate de la base donne l'urée $C^9H^{16}ON^2.H^2O$ fusible à 104°-105°, facilement soluble dans l'eau bouillante, peu soluble à froid dans ce solvant.

Nous poursuivons l'étude de l'hydrogénation de la butylpyrroline.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'identité de l'acide phocénique et de l'acide valérianique.* Note de M. **Émile André**, présentée par M. Charles Moureu.

Chevreul découvrit l'acide phocénique en 1817 (1) dans les huiles de dauphin et de marsouin, et, très peu de temps après (1818), il le retrouva dans les baies du *Viburnum opulus* (2). L'existence d'un acide entraînable par la vapeur d'eau dans la racine de valériane fut signalée pour la première fois en 1819 par Pentz (3). Cet acide fut retrouvé en 1830 par Grote (4), mais il ne fut sérieusement étudié qu'en 1833 par Tromsdorff (5), qui reconnut en lui un composé défini. On avait supposé auparavant que le produit qui rendait acide l'eau distillée de valériane était peut-être de l'acide acétique plus ou moins souillé par l'essence contenue dans la drogue.

(1) Chevreul, *Mémoires du Muséum d'Histoire naturelle*, t. 4, 1818, p. 292.

(2) Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, p. 99 à 116; Paris, 1823.

(3) *Brand's Arch.*, t. 28, 1819, p. 338.

(4) Berzelius, *Jahresbericht*, t. 11, 1832, p. 225.

(5) *Ann. der Pharm.*, t. 6, 1833, p. 176.

L'opinion qui a cours dans la plupart des Traités de Chimie publiés depuis 1854 ([1]) considère que l'acide valérianique et l'acide phocénique sont deux composés identiques; mais, si l'on recherche le mémoire dans lequel cette identité aurait été démontrée, on ne le trouve nulle part. D'après certains ouvrages ([2]), c'est Tromsdorff qui aurait établi le fait dans le travail qu'il a publié en 1833; il est facile cependant de constater l'inexactitude de cette affirmation.

C'est sans doute à cette incertitude de documentation qu'il faut attribuer l'opinion qui tend à s'accréditer actuellement dans divers pays d'Europe. Pour certains auteurs, l'identité entre l'acide phocénique et l'acide valérianique, qui apparaissait autrefois comme un fait démontré, n'est plus aujourd'hui qu'une simple possibilité ([3]); il en est d'autres qui vont plus loin: ils supposent que l'acide phocénique n'existe pas ([4]) et que Chevreul aurait eu entre les mains un mélange équimoléculaire d'acide butyrique et d'acide caproïque. Cette supposition, peu flatteuse pour l'illustre chimiste, est peu compatible avec sa réputation méritée d'expérimentateur habile et soigneux, ne repose sur rien et ne tient pas à la réflexion. Ceux qui la font n'ont certainement pas lu l'ouvrage où Chevreul a rassemblé les résultats de ses recherches sur les corps gras. Ils y auraient vu qu'en étudiant les acides entraînables par la vapeur d'eau contenus dans le beurre de vache, Chevreul réussit parfaitement à séparer les acides butyrique et caproïque, qu'il découvrit d'ailleurs, ainsi que bon nombre d'autres principes immédiats. Pourquoi supposer qu'il ne serait pas parvenu à faire la même séparation sur les acides des huiles de dauphin et de marsouin?

Il nous a paru intéressant d'élucider d'une façon indiscutable la question en litige.

Nous avions à notre disposition une petite quantité d'acide isovalérique (acide isopropylacétique) que nous avions préparé par synthèse à l'occasion d'un travail antérieur, en faisant réagir le gaz carbonique sur le bromure d'isobutylmagnésium. La constitution n'en est pas douteuse, et il pouvait servir de terme de comparaison.

([1]) Gerhardt, *Traité de Chimie organique*, t. 2, 1854, p. 654.

([2]) Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, t. 3, 1882, p. 619.

([3]) Beilstein, *Handbuch der org. Chem.*, 4e édition, t. 2, p. 309.

([4]) Lewkowitsch, *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 5e édition, p. 152. *Technical Handbook of Oils, Fats and Waxes*, 3e édition, 1920, p. 37.

M. Joubin nous a procuré une petite quantité d'huile de tête de dauphin, et M. Louis Simon une importante quantité d'huile de lard de marsouin. Les principales propriétés physiques et chimiques de ces huiles seront publiées prochainement dans un autre recueil. Nous avons soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau les acides gras provenant de chacune d'elles; l'huile de tête de dauphin contenait plus de 25 pour 100 d'acide phocénique, l'huile de lard de marsouin n'en contenait que 3 pour 100, mais la quantité importante de matière première mise à notre disposition compensait ce faible rendement.

M. Simon nous a remis un petit échantillon d'acide valérianique de la valériane.

On trouvera dans le tableau ci-dessous les températures d'ébullition des échantillons d'acide phocénique et valérianique que nous avons pu examiner :

	Acide valérianique de synthèse.	Acide valérianique de la racine de valériane.	Acide phocénique de l'huile de tête de dauphin.	Acide phocénique du lard de marsouin.
Points d'ébullition....	173-176° (1)	172-175°	174-176°	170-175°,5 (2)

Pour établir d'une façon certaine l'identité de ces divers acides, nous avons pensé que le meilleur moyen serait de les transformer en un dérivé cristallisé et d'en prendre le point de fusion. Nous les avons transformés en amides en traitant les chlorures d'acides par l'ammoniaque. Les produits bruts ont été purifiés par recristallisation dans l'acétone. Nous indiquons leur point de fusion dans le tableau suivant :

	Points de fusion des amides.			
	Acide valérianique de synthèse.	Acide valérianique de la racine de valériane.	Acide phocénique de l'huile de tête de dauphin.	Acide phocénique du lard de marsouin.
Produit brut.........	134-135°	129-131°	129-131°	117-120°
Produit recristallisé dans l'acétone......	135-136°	134-135°	133-134°	129-130°
Produit recristallisé 2 fois dans l'acétone.	»	»	»	132-133°

(1) 70 pour 100 du produit ont passé entre 173° et 174°.
(2) 60 pour 100 du produit ont passé entre 171° et 174°.

Nous avons mélangé deux à deux les amides purifiés. Le point de fusion des mélanges n'a jamais été inférieur à celui des deux produits qui fondait un peu plus bas que l'autre. Le mélange de l'amide de l'huile marsouin avec l'amide de synthèse fondait à 133-135°, et le mélange de l'amide de l'huile de dauphin avec l'amide de synthèse à 134-135°.

Nous avons tenu à faire sur le mélange équimoléculaire des acides butyrique (éb. 160-162°) et caproïque (éb. 204-206°) la même série d'essais. Ce mélange ne possède nullement l'odeur de l'acide valérianique, il a passé à la distillation entre 172° et 206°; enfin le mélange d'amides que nous en avons obtenus fondait entre 84° et 90° après recristallisation dans l'acétone.

L'acide phocénique et l'acide valérianique sont donc bien deux composés identiques. La priorité de la découverte appartenant à Chevreul, c'est à tort que le nom d'acide valérianique a été préféré.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action de quelques halohydrines sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse et sur quelques glycophosphates.* Note de MM. **Octave Bailly** et **Jacques Gaumé**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

A. On sait que l'action de l'α-monochlorhydrine de la glycérine sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse, qui conduit à l'obtention de l'α-glycérophosphate de sodium ([1]), ne consiste pas dans une simple élimination de chlorure de sodium avec soudure des deux restes de molécules, mais qu'elle comporte la formation transitoire de glycide et de phosphate monoacide de sodium, qui s'unissent ensuite l'un à l'autre ([2]) :

$$(1)\quad PO^4Na^3 + Cl.CH^2 - CH.OH - CH^2.OH = NaCl + PO^4Na^2H + \underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2OH,$$

$$(2)\quad PO^4Na^2H + \underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2.OH = PO^4Na^2.CH^2 - CH.OH - CH^2.OH.$$

Les présentes recherches ont eu pour but d'étendre les résultats obtenus par King et Pyman et par O. Bailly à d'autres halohydrines. On s'est

---

([1]) King et Pyman, *Tr. ch. Soc.*, t. **105**, 1914, p. 1253.

([2]) Octave Bailly, *Comptes rendus*, t. **161**, 1915, p. 677.

adressé pour cela à la monochlorhydrine du glycol et aux α-monobromhydrine et monoiodhydrine de la glycérine.

Les expériences ont été conduites comme dans le cas de la monochlorhydrine de la glycérine, c'est-à-dire qu'on a fait agir, molécule à molécule, l'halohydrine sur le phosphate neutre de sodium, en solution aqueuse $\frac{N}{2}$, à la température du laboratoire (18° à 20°). De temps en temps, on a procédé à des dosages :

1° De NaCl, NaBr ou NaI libéré par la méthode de Charpentier-Volhard.

2° De monoéther glyco- ou glycérophosphorique formé, en appréciant, à chaque essai, la diminution de la quantité de phosphore précipitable par le réactif ammoniaco-magnésien.

Les premiers dosages permettent de suivre la réaction (1) ou son analogue et les seconds sont les témoins certains de la réaction (2).

Les résultats obtenus, exprimés en molécules-grammes, et rapportés à une molécule-gramme de phosphate ou d'halohydrine mise en œuvre, sont consignés dans le tableau suivant :

Temps en heures.	Expérience effectuée avec $CH^2Cl - CH^2.OH$		Expérience effectuée avec $CH^2Br - CH.OH - CH^2.OH$		Expérience effectuée avec $CH^2I - CH.OH - CH^2.OH$	
	NaCl éliminé.	$PO^4Na^2C^2H^4.OH$ formé.	NaBr éliminé.	$PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$ formé.	NaI éliminé.	$PO^4Na^2C^3H^5(OH)^2$ formé.
2...	0,496	0,067	0,832	0,096	0,952	0,089
5...	0,544	0,124	»	»	»	»
8...	0,720	0,280	»	»	»	»
24...	0,808	0,515	0,976	0,440	0,976	0,477
48...	0,840	0,600	0,992	0,574	0,992	0,657
96...	0,920	0,694	»	0,680	»	0,766
192...	0,960	0,775	0,992	0,745	0,992	0,835
264...	0,960	0,815	0,992	0,800	0,992	0,851

Il ressort de l'examen de ce tableau :

1° Que, quelle que soit l'halohydrine mise en œuvre, le mécanisme de la réaction est toujours le même :

$$(1)\quad PO^4M^3 + X.CH^2.CH.OH - R = NaX + PO^4M^2H + \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2 - CH} - R,$$

$$(2)\quad PO^4M^2H + \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2 - CH} - R = PO^4M^2CH^2.CH.OH - R;$$

2° Que ce mécanisme est encore plus net dans le cas des bromhydrines et

iodhydrines, où les deux phases de la réaction sont alors nettement scindées et en quelque sorte successives, que dans le cas des chlorhydrines.

B. Deux glycophosphates métalliques seulement ayant été décrits; les glycophosphates neutres de baryum et de calcium, isolés par P. Carré, de la masse d'éthérification du glycol par l'acide phosphorique (¹), on a préparé un certain nombre de ces sels, à partir de la liqueur de réaction de $CH^2Cl - CH^2OH$ sur PO^4Na^3. Leurs caractères sont résumés dans le tableau suivant :

Désignation :	Formules :	Solubilité :
Glycophosphate de sodium........	$PO^4Na^2C^2H^4OH + H^2O$	sel déliquescent
» potassium.....	$PO^4K^2 C^2H^4OH + 2H^2O$	id.
» baryum.......	$PO^4Ba C^2H^4OH + H^2O$	7,27 % à 16° / 3,50 » 55°
» strontium.....	$PO^4Sr C^2H^4OH + H^2O$	1,28 » 16° / 0,58 » 55°
» calcium.......	$PO^4CaC^2H^4OH + H^2O$	0,30 » 16° / 0,24 » 55°
Glycophosphate acide de baryum...	$[PO^4HC^2H^4OH]^2Ba + 3H^2O$	sel déliquescent
» strontium.	$[PO^4HC^2H^4OH]^2Sr$	id.
» calcium..	$[PO^4HC^2H^4OH]^2Ca$	3,99 % à 16°

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage volumétrique du carbone.* Note (¹) de M. **J.-F. Durand**, transmise par M. Paul Sabatier.

La méthode qui va être décrite permet de remplacer la combustion des corps organiques au moyen de l'oxyde de cuivre et de l'oxygène libre, pour le dosage du *carbone*, par une opération effectuée *à froid* et se réduisant à la mesure du *volume* du gaz carbonique résultant de l'oxydation de la substance.

L'oxydant employé est l'*anhydride permanganique*, en solution sulfurique. On le prépare en broyant, dans un mortier bien propre, un excès de permanganate de potassium avec 20^{cm^3} environ d'acide sulfurique pur à 66° Bé. Le liquide vert résultant, surmonté de gouttelettes huileuses d'anhydride permanganique, est décanté et versé dans l'un des compartiments du vase d'un calcimètre ou d'un uréomètre à mesure de volume gazeux; on y ajoute environ 2 pour 100 d'eau en volume.

Dans l'autre compartiment du vase, on introduit une solution, dans 5^{cm^3} d'acide sulfurique ou de tétrachlorure de carbone — corps non attaqués par le liquide perman-

---

(¹) Carré, *Thèse de doctorat ès sciences,* Paris, 1904, p. 13.

(¹) Séance du 24 mars 1924.

ganique — de 5^{cg} environ, exactement pesés, de la substance où l'on veut doser le carbone ([1]). On opère alors comme pour un dosage de CO^2 dans un calcaire, en mélangeant les deux liquides, agitant, et lisant, à la température du laboratoire, sur le mercure, le volume du gaz carbonique dégagé. Il ne reste plus qu'à faire les corrections habituelles pour ramener le volume aux conditions normales. On reconnaît qu'on a employé une quantité suffisante du liquide oxydant à ce que, après l'oxydation, la solution possède encore une couleur verte.

Si la réaction était trop violente, on opérerait avec une solution sulfurique d'anhydride permanganique suffisamment diluée. Il importe, en effet, que cet anhydride ne dégage pas d'oxygène libre, et qu'il n'acquière pas, par suite de l'effet thermique de la réaction, une tension de vapeur appréciable.

Voici les résultats obtenus avec quelques substances (5^{cg}) *dissoutes dans l'acide sulfurique*, dans des expériences prises au hasard et effectuées *sans précautions spéciales :*

Substance.	Volume de gaz carbonique mesuré.	calculé.
	cm³	cm³
Acénaphtène $C^{12}H^{10}$	86,7	87,0
Hydroquinone $C^6H^6O^2$	61,3	61,1
Acide benzoïque $C^7H^6O^2$	68,2	68,9
Saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$	39,6	39,3
Phtalimide $C^8H^5O^2N$	61,4	60,8
Azobenzène $C^{12}H^{10}N^2$	72,2	72,4
Diméthylamidoazobenzène $C^{14}H^{15}N^3$	69,2	69,7
Acide picrique $C^6H^3O^7N^3$	29,4	29,3

On voit que l'approximation est assez satisfaisante. Elle le sera davantage en opérant avec un appareil plus précis que le simple calcimètre dont je me suis servi dans ces essais.

Dans le cas des quatre corps azotés ci-dessus, le carbone est oxydé quantitativement et l'azote reste tout entier en solution sulfurique, sous une forme qui reste à déterminer.

Certains corps, tels que l'*urée*, la *propionamide*, le *nitrométhane*, ne donnent pas de dégagement gazeux dans les conditions que je viens de décrire. Pour d'autres substances, le dégagement de gaz carbonique correspond seulement à *certains* groupements carbonés existant dans la molécule.

En solution dans le tétrachlorure de carbone, l'*acétone* (5^{cg}) a donné $30^{cm^3},2$

([1]) Il est à noter qu'il importe peu que la solution sulfurique du corps étudié soit vraie ou colloïdale, ou même qu'il y ait une réaction chimique, pourvu que le liquide renferme *tout* le carbone de la substance.

(corr.) de CO^2, au lieu du volume calculé 29,7. De nombreux corps ont fourni des résultats du même ordre d'approximation.

En résumé, cette méthode de dosage du carbone est applicable à un grand nombre de corps, parmi lesquels, vraisemblablement, tous les hydrocarbures et tous les composés ternaires renfermant C, H et O. Elle est simple, très rapide, aussi précise que la méthode de Dumas; elle n'exige qu'une faible masse de substance et se prêtera à un microdosage du carbone, que je décrirai prochainement.

Je me propose d'étudier systématiquement l'application de cette méthode aux principales classes de composés organiques.

GÉOLOGIE. — *Sur l'invraisemblance d'une dérive des continents.* Note de M. **Ph. Négris**, présentée par M. Pierre Termier.

La première écorce du globe terrestre, d'après M. Henri Douvillé, dont j'accepte pleinement la manière de voir, la protosphère, a été formée par des scories silicatées, analogues à la scorie de la cornue Bessemer ou au laitier des hauts fourneaux. Les gneiss et les divers schistes cristallophylliens, qui les accompagnent, auraient été formés au-dessus de cette première écorce, à mesure que les vapeurs métalliques, existant dans l'atmosphère brûlante, particulièrement les vapeurs des sels alcalins, tels que les chlorures, iodures et fluorures, se condensaient et donnaient lieu à des réactions au contact de ces sels avec la croûte silicatée.

Ces données une fois admises, il semble que la théorie de la dérive des continents de M. A. Wegener ne puisse exister.

En effet, considérons un continent, tel que l'Amérique du Sud, détaché de la lithosphère et voguant, comme le veut M. Wegener, sur le magma fluide de la pyrosphère. Ce continent serait composé de haut en bas, d'une mince couche de dépôts marins ou d'eau douce (la stratosphère), puis de la masse gneissique dont il a été question plus haut, et enfin de la protosphère de première consolidation. Cette dernière aurait sensiblement la composition du magma de la pyrosphère dont elle provient, et ne tarderait pas à être digérée par la masse fondue et disparaître. Le contact du continent avec la masse fondue se ferait alors par la masse gneissique qui suit et qui est de beaucoup la partie principale du continent restant. Wegener admet que cette masse, qui fond à 1200° (température de fusion du granite), résistera à la température du magma fluide sans fondre : il faudrait pour

cela que la température de la pyrosphère ne dépassât pas 1200° et n'atteignît même pas cette température si l'on admet, avec Wegener, que la partie du continent qui plonge dans la partie fluide est 19 fois plus considérable que la partie qui se trouve au-dessus, à cause de la pression énorme à laquelle le bas de la partie plongée serait soumis, pression qui diminue la température de fusion. Ajoutons à cela que l'on admet généralement que le magma fluide de la pyrosphère est du péridot qui fond de 1400° à 1460°, température plus que suffisante pour digérer le gneiss. Il en sera de même de la partie supérieure du continent, appartenant à la stratosphère, dont la composition moyenne ne doit pas différer sensiblement de celle du gneiss dont elle provient par érosion. Ainsi donc notre continent, détaché de la lithosphère et plongeant librement dans le magma de la pyrosphère, ne saurait tarder à être digéré et disparaître.

Mais même si l'on admet, avec Wegener, que la partie gneissique du continent ne fonde pas, on se heurte à une autre difficulté aussi grave. En effet la lithosphère, d'après Wegener, était jadis concentrée en un continent unique, entouré par la mer, dont le fond était formé par le magma (de la pyrosphère), limité vers le haut par une mince pellicule solide. Or nous avons vu que ce magma avait formé toute la protosphère qui a continué à s'épaissir par-dessous, tandis qu'elle se chargeait par-dessus de tous les dégorgements de l'atmosphère. Si donc le magma solide forme le fond de la mer (ce que nous n'avons aucune difficulté à accepter à cause de l'augmentation de la pesanteur au-dessus des océans), son épaisseur est l'épaisseur même de la lithosphère sous la mer. Or les évaluations les plus faibles pour l'épaisseur de la lithosphère ne descendent pas au-dessous de 30^{km}. En déduisant l'épaisseur de la mer, pour avoir l'épaisseur du magma solide qui forme le lithosphère sous les océans, il reste encore une épaisseur de plus de 20^{km} de magma solide et non une simple pellicule comme le veut Wegener. Si donc un continent se détachait de la lithosphère, il serait bloqué par ce magma solide et épais comme un navire pris par les glaces, et toute dérive serait impossible.

Enfin je rappelle que M. Pierre Termier, dans son *Atlantide*, a donné des preuves très fortes de l'existence d'un continent qui aurait occupé une partie de l'Océan Atlantique : ce continent se serait effondré dans le magma fluide de la pyrosphère, où il aurait été digéré, sans qu'aucune trace ait subsisté. J'ai confirmé ces vues ici-même [1] en montrant que les

---

[1] *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 47.

continents, qui entourent l'emplacement présumé de l'Atlantide, se sont affaissés vers les profondeurs où cette dernière s'est abîmée : j'ai prouvé encore qu'une régression considérable de la mer a marché de pair avec cet affaissement, indice infaillible d'un effondrement grandiose. Ainsi est encore démontré que l'Amérique ne s'est pas détachée de l'Europe et de l'Afrique.

Les continents ne flottent donc pas; ils forment un tout avec la lithosphère, qui se maintient par sa cohésion au-dessus de la pyrosphère, et toutes les fois que cette cohésion est rompue, l'irruption de la masse magmatique, qui occupe les vides formés, rétablit en se figeant la solidité de l'ensemble.

GÉOLOGIE. — *Les principaux résultats géologiques et lithologiques de la mission de délimitation Ouadaï-Darfour.* Note [1] de MM. **M.-E. Denaeyer** et **Carrier.**

Sous le commandement du lieutenant-colonel Grossard [2] la mission a parcouru un vaste territoire compris entre les parallèles 5° et 19°30′ et les méridiens 22° et 27° 30′ à l'est de Greenwich. Au Nord s'étendent les formations gréseuses horizontales du désert de Lybie, de l'Erdi-ma et de l'Ennedi où M. Fritel et l'un de nous avons signalé la présence de fossiles siluriens [3], dévoniens et carbonifères [4]. Il résulte de la position relative de ces vestiges que l'on peut *provisoirement* faire passer la limite du Carbonifère par la guelta de Ouara (L. 17°15′, M. 23°20′). Lithologiquement, ces grès ont déjà été décrits par MM. Lacroix et Tilho [5].

Ce complexe sédimentaire repose par l'intermédiaire de grès grossiers et de poudingues sur des schistes cristallins plissés et arasés (Saharides) qui, mis à nu par l'érosion, forment une immense pénéplaine que la mission a suivi depuis Am Djeress (L. 16°) jusqu'au point de rencontre des trois frontières anglo-franco-belge.

Les schistes cristallins y sont représentés par des gneiss, des amphibolites et surtout des micaschistes. Ces derniers peuvent passer à des quartzites micacés formant des crêtes en saillie qui donnent naissance à des ali-

---

(1) Séance du 24 mars 1924.

(2) *Bull. Com. Afr. Fr.*, janvier 1924, p. 15-17.

(3) *Arthrophycus Harlani* (*Harlania*) (Voir *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, séance du 18 février 1924, p. 33 et 34).

(4) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 505.

(5) *Comptes rendus*, t. 168, 1919, p. 168.

gnements subméridiens. Ceux-ci déterminent l'allure générale du plissement. Cette roche prend parfois une extension considérable (massifs de Gourgnes, de Mongororo) et forme à elle seule la région montagneuse du Tinga qui s'étend entre les parallèles 8°30′ et 9°30′.

Le substratum cristallin supporte à partir d'Adré (L. 13°20′, M. 22°10′) de nombreux témoins gréseux dont l'ensemble (grès argileux du Massalit) a été attribué au Crétacé supérieur par le capitaine Arnaud (¹). Cet officier se base sur d'incertaines analogies lithologiques et ne cite aucun fossile. Nous ne pouvons partager sa manière de voir. Il reconnaît d'ailleurs que ces grès reposent directement sur les schistes cristallins. Aussi, jusqu'à plus ample informé, convient-il de les faire rentrer dans la série compréhensive définie plus haut et de les considérer comme un prolongement des assises de l'Ennedi.

De nombreux accidents éruptifs anciens rompent la monotonie de la pénéplaine. Ils forment des massifs intrusifs de granite et de microgranite alcalins accompagnés de filons de pegmatite et de dissogénite alcaline (Djebel Tilei). Ces intrusions ne sont pas toujours de nature granitique : c'est d'abord le massif situé au sud-est de Tiné (L. 15°, M. 23°) qui a fourni une syénite néphélinifère très riche en ægyrine; le fond de la roche est formé d'albite. Elle contient de plus de la *torendrikite*, amphibole ferrico-magnésienne, qui n'était connue jusqu'à présent qu'à Madagascar (²). Cette syénite (³) est accompagnée de microgranite alcalin à micropegmatite et de micromonzonite à pigeonite. Entre les 11ᵉ et 12ᵉ parallèles on rencontre l'important massif de Todou-Yaré. Le microgranite alcalin à microcline (avec ou sans allanite) y coexiste avec la microdiorite. Enfin, à l'est-nord-est de Mongororo, un peu au nord du 12ᵉ parallèle, on a noté une intrusion de monzonite quartzifère à biotite.

Au point de vue de la teneur en soude, ou plutôt du rapport des alcalis à la chaux feldspathisable, ces divers types, dont la microdiorite et la syénite forment les extrêmes, semblent osciller autour du granite alcalin ordinaire de type $I.\frac{3}{4}.1.\frac{3}{4}$. Ainsi le Ouadaï, dont le caractère alcalin avait été réservé (⁴), rentre à son tour dans la province pétrographique du Tchad.

(¹) *La Dépêche coloniale illustrée*, 15 août 1912, p. 181.

(²) A. Lacroix, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 594.

(³) Roche à faciès très différent de la syénite à amphiboles sodiques de Melfi (voir H. Freydenberg, *Le Tchad et le bassin de Chari*. Thèse, Paris, 1908, p. 180-184).

(⁴) R. Chudeau, *La Géographie*, t. 30, 1915, p. 293, note infrapaginale 1. — M.-E Denaeyer, *Les roches alcalines du Sahara central* (*C. R. Congrès Soc. sav.*, Paris, 1923).

La mise en place de ces roches intrusives est probablement antérieure, dans l'ensemble, au plissement des schistes cristallins. Les actions mécaniques ont dû les affecter particulièrement dans les zones de charriage. Tel a sans doute été le cas de la région de Toumtouma où l'on a déjà signalé la présence de granite et de microgranite écrasés (1), roches qui forment la montagne du Koudri et la crête qui protège le poste de Toumtouma. Ce massif est situé vers le centre d'un arc de plis qui s'inscrivent très nettement sur le terrain grâce aux crêtes de quartzite qui prennent en cet endroit une importance notable. De plus, cet ensemble tectonique se trouve, y compris les grès qu'il supporte vers le Sud (Adrè), à un niveau inférieur à celui de la pénéplaine cristalline (région de N'dia-Faura) dont on aperçoit la falaise qui domine à l'est la vallée de l'Oued Azounga. Cet accident topographique est peut-être dû à une faille verticale, postérieure au dépôt des grès, qui aurait fait jouer deux compartiments voisins. Nous proposons cette hypothèse en attendant de futures observations de détail.

Au sud du 11e parallèle, une vaste plaine sablonneuse que l'on considère comme étant d'origine éolienne (2), la région des Goz, sépare la zone cristalline dont il vient d'être question d'avec une autre de constitution toute semblable mais où la latérite est très développée.

Des roches volcaniques récentes, à faciès basaltique, se rencontrent çà et là formant des coulées qui se sont épanchées à la surface de la couverture des grès, là où elle existe. Elles appartiennent au même magma que les laves de l'Emi Koussi (Tibesti) (3) : ce sont des basanitoïdes ou des passages de ce type au balsate (Karou-Denikari, Kapterko, Orba, Oued Amsoul, Abou-Assel).

La mission a encore recueilli en longeant le flanc nord du Djebel Marra une roche de la même espèce ainsi qu'un trachyte ægyrinique néphélinifère renfermant diverses amphiboles. Le Djebel Marra a déjà été étudié par M. Campbell Smith (4), mais cet auteur n'y a pas signalé ces deux derniers types. Ce groupe volcanique semble avoir eu la même évolution que l'Emi Koussi. Nous nous bornons à donner ici les paramètres magmatiques résultant de l'analyse de quelques-uns de ces basanitoïdes :

Emi Koussi, III.'6.3.'4.; Orba, III.5(6).(2)3.4;
Abou Assel, III.6.3.4; Djebel Marra, III.6.3.4.

---

(1) Dr E. Jamot, *Contribution à l'étude géologique du Ouadaï* (*C. R. Congrès Soc. sav.*, 1914; Paris, 1915, p. 125).

(2) R. Chudeau, *loc. cit.*, p. 294.

(3) A. Lacroix, *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 402.

(4) *Geological Magazine*, vol. 58, 1921, p. 206-215.

ACTINOMÉTRIE. — *Sur un pyrhéliomètre thermo-électrique à lecture directe ou enregistreur.* Note (¹) de M. **Ladislas Gorczynski**, présentée par M. Bigourdan.

Dans le pyrhéliomètre électrique construit à Upsala par A. Angström, et utilisé depuis longtemps, la radiation solaire provoque un faible courant thermo-électrique, constaté au moyen d'un galvanomètre sensible. Cet effet du rayonnement solaire est compensé ensuite par un courant introduit exprès et mesuré au moyen d'un milliampèremètre.

Pour éviter certaines difficultés de la méthode de compensation d'Angström, laquelle se prête difficilement à l'enregistrement, j'ai cherché à mesurer directement le courant thermo-électrique produit par le rayonnement solaire. On arrive à combiner un appareil très simple à lecture directe et enregistreur, en employant la pile thermo-électrique de M. Moll, et le millivoltmètre enregistreur Richard.

La pile Moll se compose de 80 thermo-éléments (manganine et constantan), groupés sur une surface circulaire de 2^{cm} de diamètre environ. Elle a une résistance de 45 ohms et la radiation d'une bougie à 1^{m} de distance produit un courant allant jusqu'à 90 microvolts.

La pile précédente est non seulement forte et sensible, mais, ce qui la distingue tout particulièrement des divers thermo-éléments employés jusqu'ici, elle réagit presque instantanément (avec un retard de moins 2 secondes en tout cas).

En combinant cette pile thermo-électrique, protégée par une lame de fluorine, ou de sel gemme, et munie d'un dispositif spécial permettant aux rayons solaires de tomber perpendiculairement, avec un bon millivoltmètre on obtient un appareil extrêmement simple et commode, pour les mesures directes de l'intensité du rayonnement solaire.

En prenant un héliostat ou tout simplement une monture équatoriale et en utilisant le millivoltmètre indiqué plus haut (²), on obtient facilement une courbe de l'intensité du rayonnement solaire, sur un diagramme qui peut être gradué directement en grammes-calories par centimètre carré et minute.

(¹) Séance du 24 mars 1924.

(²) J'ai fait construire le millivoltmètre enregistreur avec deux sensibilités (jusqu'à 5 et 50 millivolts) et avec deux mouvements d'horlogerie, l'un de 52 minutes, l'autre de 13 heures.

D'autre part, en prenant divers filtres (par exemple le verre de « marbre d'Utrecht » pour l'infràrouge, le verre rouge d'Iéna pour les rayons rouges et infràrouges, le filtre jaune liquide au bichromate de potassium etc.), on peut mesurer les valeurs non seulement de l'intensité totale, mais aussi les intensités partielles dans les différentes parties du spectre. Les filtres peuvent être arrangés de façon à pouvoir être basculés et mis devant l'ouverture de la pile thermo-électrique après la lecture de l'intensité totale.

Cet appareil pourrait être classé parmi des pyrhéliomètres, puisqu'il est susceptible d'être étalonné directement en valeur absolue. Mais en possédant déjà un autre pyrhéliomètre bien étalonné (du système d'Abbot ou d'Angström par exemple), on peut facilement obtenir les coefficients du nouvel appareil par comparaisons directes faites dans les mêmes conditions.

Avec cet instrument, je citerai, à titre d'exemple, la valeur de 20 millivolts (correspondant à 0,55 g-cal : cm^2 et min. d'après les mesures simultanées faites avec un actinomètre bimétallique de Michelson), que j'ai obtenue le 7 janvier 1924 à Dijon (Faculté des Sciences), avant midi, pour la distance zénithale du Soleil 72°.

D'autre part, j'ai mesuré à Alger (Service Météorologique), le 29 décembre 1923, pour la distance zénithale du Soleil voisine de 60°, la valeur de 40 millivolts, correspondant à l'intensité de 1,1 g-cal environ.

L'intensité partielle transmise par le verre de « marbre d'Utrecht », d'épaisseur $7^{mm},3$ (qui, opaque pour les rayons visibles, laisse passer plus de 70 pour 100 de l'infràrouge entre 1,3 et 2,3 μ) ne dépassait pas, dans les mêmes conditions à Alger, en général 15 pour 100 de l'intensité générale.

Le nouvel appareil thermo-électrique sera utilisé régulièrement et comparé avec les autres actinomètres et pyrhéliomètres connus pendant la campagne que je viens de commencer en Algérie et dans les montagnes du Sahara.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Mesures magnétiques dans le Bassin de Paris.* Note de **M. L. Eblé**, transmise par M. Daniel Berthelot.

Nous n'avons pu effectuer en 1923 qu'une série de 26 mesures magnétiques; 15 stations sont situées dans le département de l'Yonne, qui se trouve ainsi étudié d'une façon suffisante, les 11 autres complètent le réseau du Bassin de Paris qui comprenait déjà 81 stations visitées en 1921 et 1922 (1).

(1) *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 494, et t. 176, 1923, p. 1638.

Le tableau suivant donne les valeurs des éléments, réduites à la même date, 1er janvier 1922, que précédemment; 13 stations dont les noms sont en *italiques* sont nouvelles, les 13 autres appartiennent à l'ancien réseau de Moureaux.

Valeurs des éléments magnétiques au 1er janvier 1922.

Nos d'ordre.	Stations et Départements.	D.	I.	H.	Situation magnétique.
		° ′	° ′		
26	*Aulnay-sous-Bois* (Seine-et-Oise).....	12. 7,0	64.33,9	0,19691	peu agitée
15	Auxerre (Yonne)....................	11.26,5	63.36,8	0,20211	calme
12	Avallon (Yonne)......................	11.17,6	63.21,5	0,20397	peu agitée
18	*Charny* (Yonne).................	11,45,4	63.50,4	0,20144	peu agitée
20	*Château-Landon* (Seine et-Marne)....	12. 2,3	64. 7,5	0,19985	presque calme
19	*Châteaurenard* (Loiret)..............	12. 0,3	63.47,4	0,20093	presque calme
23	Epernon (Eure-et-Loir)..............	12.12,7	64.30,7	0,19804	presque calme
21	Les Essarts-le-Roi (Seine-et-Oise)......	12.31,8	64.38,8	0,19707	presque calme
5	Joigny (Yonne)......................	11.31,3	63.52,8	0,20159	presque calme
22	Nogent-le-Roi (Eure-et-Loir).........	12.17,9	64.30,9	0,19762	calme
25	*Noyon* (Oise).........................	11.52,9	65. 4,7	0,19421	presque calme
11	Nuits-sous-Ravières (Yonne)..........	»	63.32,5	0,20306	agitée
8	*Pont sur-Yonne* (Yonne).............	11.43,6	64. 8,3	0,20004	calme
2	La Queue-en-Brie (Seine-et-Oise).....	12. 2,6	64.31,9	0,19751	presque calme
24	*Ressons-sur-Matz* (Oise).............	12. 5,0	65. 7,9	0,19349	calme
16	*Saint-Fargeau* (Yonne)..............	11.52,8	63.38,1	0,20259	presque calme
9	*Saint-Florentin* (Yonne)............	11.13,8	63.48,6	0,20194	presque calme
7	Sens (Yonne).........................	11.35,2	64. 0,3	0,20068	calme
10	Tonnerre (Yonne)....................	12.13,2	63.38,0	0,20264	calme
17	*Toucy* (Yonne)......................	11.31,9	63.40,4	0,20259	presque calme
3	Trappes (Seine-et-Oise)..........	12.37,9	64.38,1	0,19670	calme
14	*Vermenton* (Yonne).................	11.19,1	63.34,9	0,20308	presque calme
13	*Vézelay* (Yonne)....................	11.20,0	63.22,7	0,20402	peu agitée
1	Villecresnes (Seine-et-Oise)...........	12. 6,5	64.30,6	0,19741	calme
6	Villeneuve-l'Archevêque (Yonne)......	11.27,2	64. 6,0	0,20045	calme
4	*Villeneuve-sur-Yonne* (Yonne)........	11.35,6	63.59,1	0,20086	presque calme

Ces mesures ne nous apprennent rien de nouveau sur les variations séculaires entre 1898 et 1922 : celles-ci s'écartent peu de celles qu'on a observées à la station de base du Val-Joyeux durant la même période :

$$\Delta D = -2^\circ 58', \quad \Delta I = -0^\circ 32', \quad \Delta H = +0{,}0015.$$

Dans le département de l'Yonne, elles atteignent les valeurs moyennes :

$$\Delta D = -3^\circ 1', \quad \Delta I = -0^\circ 33', \quad \Delta H = +0{,}00155.$$

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition chimique de la Clandestine.* Note de M. A. **Goris**, présentée par M. Guignard.

Le *Lathrea clandestina* L., plante parasite des essences forestières de notre pays, avait autrefois la réputation de rendre féconde les femmes stériles et était employé clandestinement, pour cet usage, par les gens riches désireux d'avoir des enfants.

La composition chimique de cette plante est peu connue. On y a signalé la présence des ferments : émulsine (¹) et oxydase (²), et d'un corps spécial peu étudié au point de vue chimique, la *clandestinine* (³).

Ayant rencontré fréquemment cette plante au cours d'excursions dans les Pyrénées, nous en avons récolté une petite quantité en vue d'un essai préliminaire. Ce sont les premiers résultats de ces recherches que nous consignons aujourd'hui, nous proposant de reprendre cette étude l'été prochain et de l'étendre aux autres Orobanchées.

Nous avons récolté environ 1^{kg} de ce *Lathrea* que nous avons séparé en deux parties : une souterraine complètement blanche, l'autre aérienne de couleur rouge violet. C'est du traitement de cette dernière partie qu'il sera fait mention aujourd'hui, l'étude de la partie souterraine nous ayant montré au point de vue biochimique des faits que nous désirons contrôler.

La plante est stérilisée, puis épuisée à l'alcool bouillant en présence de carbonate de calcium. L'alcool est distillé jusqu'à obtention d'un liquide sirupeux que l'on dilue dans un peu d'eau. On épuise alors la solution aqueuse à l'éther à plusieurs reprises. Les solutions éthérées de lavage réunies sont séchées sur le sulfate de soude, puis distillées à sec.

On obtient ainsi un produit huileux jaunâtre qui, au bout de quelques jours, présente dans sa masse de nombreux amas cristallins. On le reprend par l'eau bouillante. Par refroidissement, on obtient des cristaux blancs qui, après purification, fondent à 121° et sont caractérisés comme étant de l'acide benzoïque, par la formation d'éther benzoïque et la transformation en acide salicylique par oxydation.

Dans la solution aqueuse lavée à l'éther, on recherche la présence d'un

---

(¹) Bondouy, *Sur la présence de l'émulsine dans le* Lathrea squammaria (*C. R. Soc. Biol.*, t. 58, 1905, p. 136).

(²) Bach et Chodat, *Untersuchungen über Rolle der Peroxyde in der Chem. der lebenden Zelle* (*Ber. chem. Gesell.*, t. 35, 1902, p. 2466).

(³) Hartsen, *Beitrage zur organischen Chemie* (*Chem. Centralbl.*, 1872, p. 524).

glucoside par le traitement à l'invertine et l'émulsine suivant les conditions habituelles.

Les examens sont rendus difficiles par la coloration noire intense du liquide que la précipitation à l'acétate de plomb n'arrive pas à décolorer complètement.

Dans ces conditions, il nous a paru plus rationnel d'effectuer les réactions biochimiques sur un produit d'extraction devant contenir le glucoside, si toutefois il en existait un dans la plante.

La solution aqueuse distillée dans le vide, sous pression réduite, a donné un extrait mou que l'on a repris plusieurs fois par l'alcool à 95° à chaud. Les solutions alcooliques sont concentrées à nouveau et l'extrait alcoolique épuisé par l'éther acétique bouillant.

La solution d'éther acétique laisse déposer à la longue une masse sirupeuse. L'éther qui surnage est limpide. On l'évapore à très basse température, puis dans le vide. Ce premier extrait est alors repris à froid par une petite quantité d'éther acétique anhydre. Le produit se dissout presque intégralement. On le filtre et on l'évapore à nouveau. L'extrait est finalement redissous dans l'eau et c'est sur ce liquide aqueux que l'on fait les réactions biochimiques fermentaires.

L'ébullition, avec quelques gouttes de HCl, colore le liquide en bleu et donne par la suite un dépôt bleu plus ou moins foncé.

L'invertine n'a aucune action, ce qui s'explique d'ailleurs, le saccharose n'ayant pu se dissoudre dans ces conditions.

L'émulsine agit très nettement; au bout de 12 heures, le liquide devient vert, puis après 24 heures la coloration verte se teinte d'un peu de rouge violacé et finalement, suivant la quantité de glucoside contenue dans la solution, la coloration est violet verdâtre ou franchement bleu violet.

Cette réaction pouvait faire penser à un glucoside analogue à la *monotropéine* ou à la *méliatine*. Le mode d'extraction semble indiquer que c'est plutôt vers le second glucoside que l'on doit chercher, puisque la monotropéine est insoluble ou peu soluble dans l'éther acétique.

Dans un premier essai, où nous avions fait la décoloration par le réactif de Patein, nous avions trouvé comme indice de réduction enzymolytique 278 (celui de la méliatine est 240, celui de la monotropéine est beaucoup plus élevé).

Un second essai, fait cette fois avec une solution moins concentrée et décolorée par le sous-acétate de plomb, nous a donné un indice de 244.

Rotation du liquide avant action de l'émulsine..........	−0°36′
Rotation du liquide après action de l'émulsine..........	+0°18′
Sucre formé pour 100$^{cm^3}$ (évalué en glucose)............	0^g,220

Le glucoside du *Lathrea clandestina* L. est très vraisemblablement la méliatine et nous nous proposons de compléter l'étude chimique de cette plante cette année.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Migration hivernale de l'inuline des tubercules aériens chez le Topinambour.* Note de M. **Lucien Daniel**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Dans des recherches antérieures, j'ai montré que la tuberculisation du Topinambour greffé avec le Soleil annuel ne dépend pas exclusivement de celui-ci, mais est fonction de divers facteurs parmi lesquels figure le déplacement accidentel d'une partie des réserves de l'ancien tubercule quand elles ne sont pas en entier utilisées pour le développement des parties nouvelles. La possibilité d'un tel transport ayant été contestée, j'ai cherché à en démontrer expérimentalement l'existence. L'an dernier, j'ai greffé dans ce but des Soleils sur des Topinambours élevés dans des pots. Avant que les réserves apparaissent dans l'appareil aérien, j'ai arraché ces greffes et trouvé sur l'ancien tubercule de l'une d'elles un jeune tubercule en formation, porté par un rhizome de 5^{cm} de long.

Bien que ce résultat soit démonstratif, j'ai tenu à le contrôler par une autre méthode. Pour cela, je me suis servi des tubercules aériens des Topinambours décrits et figurés dans une précédente Note (1). En novembre 1923, j'ai fait deux lots de ces tubercules. Le premier comprenait des tubercules aériens séparés tous de la tige mère et disposés sur un même plan dans du sable légèrement humide. Le second était formé par des tubercules aériens laissés sur des tronçons de tige de longueurs diverses : les uns n'avaient qu'un seul nœud et deux tubercules opposés; les autres possédaient deux nœuds et quatre tubercules superposés deux par deux. Les tronçons furent placés horizontalement dans le sable à des profondeurs différentes et les tubercules disposés dans des directions variées par rapport à la verticale.

Le 15 mars 1924, j'ai constaté que les tubercules du premier lot avaient

(1) Lucien Daniel, *Hérédité d'un caractère acquis par greffe chez le Topinambour* (*Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 449).

conservé leur volume et leur couleur et qu'ils étaient tous au même état de végétation. Les tubercules du deuxième lot s'étaient au contraire comportés

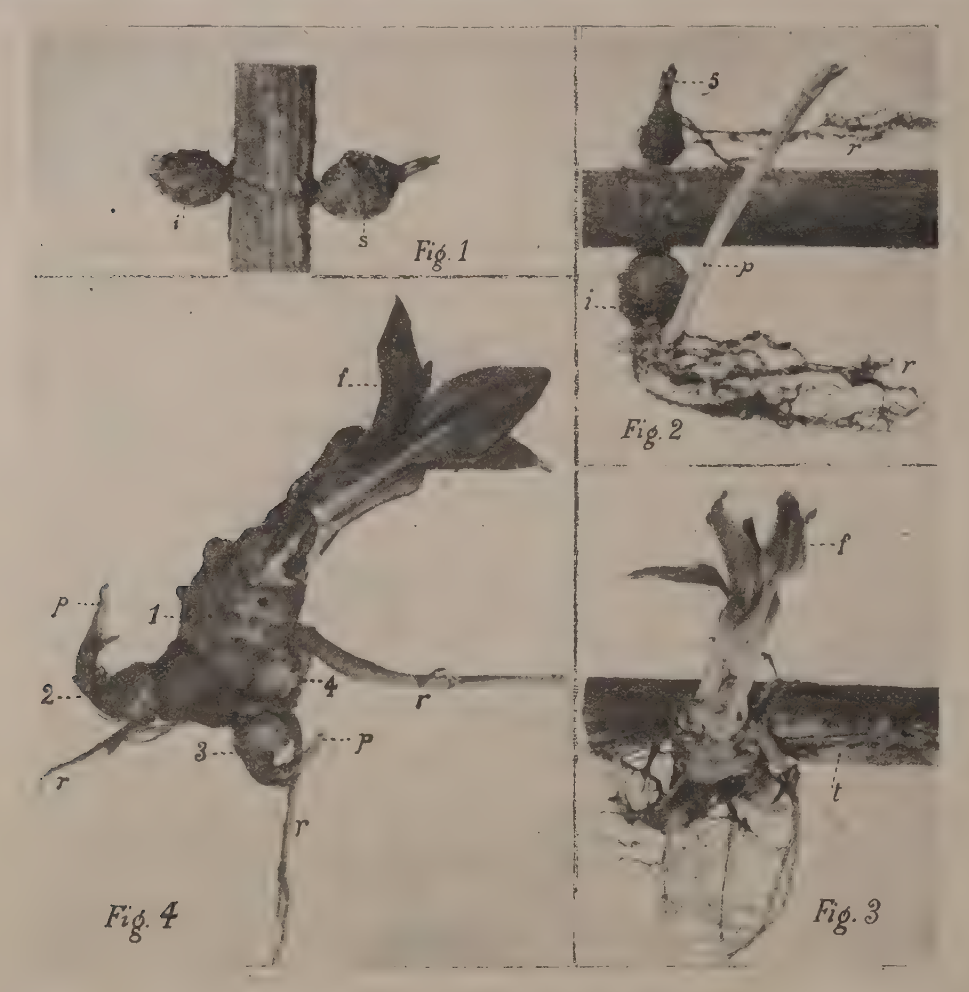


Fig. 1. — Les deux tubercules aériens i et s, placés horizontalement dans le sable, ont un développement sensiblement égal (tronçon ayant un seul nœud).

Fig. 2. — Développement inégal de deux tubercules i et s, placés l'un au-dessus de l'autre (tronçon à un seul nœud); p, pousse; r, racine adventive.

Fig. 3. — Tige à deux nœuds dans laquelle trois tubercules aériens se sont vidés au profit du quatrième, mieux placé; f, rosette de feuilles; t, traînée blanche tuberculeuse.

Fig. 4. — Tubercule de la figure 3, grossi et séparé de la tige-support : 1, tubercule formé avant la mise dans le sable; 2, 3 et 4, tubercules de nouvelle formation avec leurs pousses p; f, rosette de feuilles; r, racines adventives.

de façons diverses. Ceux qui étaient portés par des tiges à un seul nœud et qui étaient situés sur un même plan rappelaient comme aspect les exem-

plaires du premier lot (*fig.* 1). Ceux d'entre eux qui avaient des tubercules superposés verticalement présentaient des différences notables : le plus développé de ceux-ci était celui qui se trouvait placé le plus près du niveau normal de tuberculisation du Topinambour (*fig.* 2). Quant aux tronçons portant quatre tubercules, on pouvait voir que, dans beaucoup de cas, les tubercules supérieurs s'étaient vidés au profit des inférieurs mieux placés par rapport à la direction des réserves qui, chez les tiges dressées, descendent vers le sol. Chez l'un des exemplaires, la base du tronçon était restée verte et portait un seul tubercule vivant qui avait repris la couleur blanche et avait proliféré en donnant naissance à trois jeunes tubercules faisant corps avec lui, mais moins avancés comme végétation (*fig.* 3 et 4). En outre, une traînée blanche, irrégulière, faisant saillie sur la tige sur une longueur de 7^{cm} à partir de l'insertion du tubercule et remontait vers le nœud supérieur; le transport des réserves avait été ainsi inscrit comme aurait pu le faire un appareil enregistreur.

Ces résultats montrent : 1° que le développement des tubercules aériens du Topinambour se fait dans le sol conformément à la loi du niveau établie par Royer; 2° que leurs réserves peuvent émigrer d'un tubercule dans un autre et contribuer à la formation de nouveaux organes de réserves pendant la vie hivernale.

BOTANIQUE. — *Premiers résultats de la séparation expérimentale en deux phyllorhizes d'embryons dicotylés.* Note de M. **André Dauphiné**, présentée par M. Molliard.

L'unité élémentaire qui entre dans la constitution des plantes vasculaires a été définie par Chauveaud(1) qui lui a donné le nom de *phyllorhize* et qui a montré que la manière dont se comportent les premières phillorhizes permet de diviser les plantes en deux groupes : les *unicotylées*, chez lesquelles les premières phillorhizes sont successives (Cryptogames vasculaires actuelles et Monocotylédones), et les *pluricotylées* chez lesquelles les premières phyllorhizes sont simultanées (Gymnospermes et Dicotylédones).

Au cours de recherches d'ontogénie expérimentale, j'ai été amené à

(1) G. Chauveaud, *La constitution des plantes vasculaires révélée par leur ontogénie* (Payot, Paris, 1921).

pratiquer la séparation des deux phyllorhizes qui constituent l'embryon d'un Dicotylédone et, en les cultivant séparément, j'ai pu suivre le développement de chacune de ces deux unités.

Plusieurs séries d'expériences ont été faites avec des embryons de Lupin (*Lupinus albus*), de Chardon bénit (*Cnicus benedictus*) et de Soleil (*Helianthus annuus*). Après avoir été amollis par un séjour de 24 heures dans l'eau, les embryons sont extraits des téguments et sectionnés longitudinalement avec une lame très mince, aussi exactement que possible, suivant le plan d'union des deux phyllorhizes.

Chacune des deux moitiés ainsi obtenues constitue une phyllorhize complète. En effet, la *phylle* comprend une *feuille* (cotylédon) et une *caule* (moitié de l'hypocotyle); la moitié de la radicule constitue la *rhize* correspondant à cette phylle. Le *massif initial* qui, dans l'embryon normal, était commun aux deux premières phyllorhizes et occupait une position axiale a été séparé en deux moitiés dont chacune occupe une position latérale sur la face interne de chacune des deux phylles.

Après leur séparation, les demi-embryons ont été cultivés soit sur mousse humide, soit en terre. Malgré le traumatisme profond dont ils ont été affectés, leur développement suit de très près celui d'embryons témoins; le pourcentage des germinations est tout à fait comparable à celui des graines normales, surtout quand les précautions d'aseptie permettent d'éliminer l'action des moisissures ou des bactéries. La présente Note est destinée à faire connaître les caractères extérieurs et généraux des plantules ainsi obtenues, leur description détaillée et surtout les modifications de leur structure devant faire l'objet de publications ultérieures.

Comme conséquences directes du traumatisme, je mentionnerai seulement une diminution sensible dans l'allongement des caules et de la portion sectionnée des rhizes, ainsi que leur incurvation sur la face lésée, incurvation qui peut aller jusqu'à un enroulement hélicoïdal de la base des plantules.

La partie terminale de la première phylle (cotylédon) se développe normalement. Les phylles suivantes se comportent différemment suivant leur position par rapport au plan d'union des deux premières et suivant le degré de différenciation qu'elles présentaient sur les flancs du massif initial au moment où a été opéré le sectionnement. La deuxième paire de phylles est placée en croix avec les Cotylédons et présentait une ébauche de différenciation assez avancée chez le Lupin, moindre chez le Chardon bénit et le Soleil; dans ces conditions, deux demi-phylles se développent sur chaque plantule. C'est ainsi que dans le Lupin, dont les feuilles sont composées-palmées,

chacune des demi-feuilles de la deuxième paire de phylles ne possède qu'une partie du nombre normal de folioles.

Dans l'embryon du Lupin, la troisième paire de phylles était ébauchée sur les flancs du massif initial et chacune d'elles était sur le prolongement d'une des deux premières phylles : chacune des demi-plantules possède donc à ce niveau une phylle unique, mais entière, qui se développe normalement et sur laquelle la portion correspondante du massif initial conserve une position latérale. Si la quatrième paire de phylles est ébauchée dans l'embryon, ce qui arrive quelquefois, elle se comporte comme la deuxième à laquelle elle est superposée et donne deux demi-phylles sur chaque plantule. Les phylles qui naissent ensuite aux dépens du massif initial se développent normalement et la symétrie axiale se rétablit rapidement dans la partie supérieure de chaque plantule. Chez le Chardon bénit et le Soleil, l'embryon est moins différencié que chez le Lupin et la symétrie normale tend à se rétablir dès le développement de la troisième paire de phylles.

En ce qui concerne les rhizes, ou demi-racines, celles de l'embryon volumineux du Lupin sont capables de reconstituer rapidement un point végétatif terminal et de poursuivre leur accroissement; les radicules beaucoup plus délicates du Chardon bénit et du Soleil ne résistent généralement pas au traumatisme et sont remplacées par des radicelles.

En résumé, la section longitudinale, suivant le plan d'union des deux premières phyllorhizes, d'un embryon de Dicotylédone permet de séparer deux demi-embryons dont chacun possède toutes les parties d'une phyllorhize, et chacune de ces parties est capable de se développer ultérieurement. Chacun des demi-embryons est morphologiquement comparable à la première phyllorhyze d'une plante unicotylée; la portion du massif initial qui lui correspond est en effet située latéralement sur la face interne de la phylle et se transforme progressivement en un bourgeon terminal, de même que le massif initial d'abord latéral d'une plante unicotylée devient progressivement un bourgeon terminal (1).

---

(1) G. Chauveaud, *loc cit*, p. 56.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur les fonctions des capillaires sanguins.* Note de M. **A.-C. Guillaume**, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une précédente Note [1], j'ai montré que le passage du sang dans les capillaires n'est pas un phénomène continu, mais, bien au contraire, est un phénomène intermittent.

Une semblable constatation doit modifier les conceptions admises quant à la capacité du système capillaire, cette capacité est, en effet, variable, et varie dans d'importantes proportions suivant les conditions physiologiques et pathologiques.

Ces variations dans la capacité du réseau capillaire nécessitent, évidemment, l'intervention d'un mécanisme régulateur capable d'adapter, d'une part le volume de la masse sanguine, d'autre part la capacité des autres segments de l'appareil circulatoire, aux conditions nouvelles ainsi créées.

Les phénomènes d'adaptation peuvent être de deux ordres différents :

1° *Adaptation par modification du volume de la masse sanguine;*

2° *Adaptation par modification de la capacité des vaisseaux situés de part et d'autre du système capillaire.*

I. *Adaptation par modifications du volume de la masse sanguine.* — C'est là une hypothèse qu'il importe tout d'abord de discuter; pour curieux que cela paraisse, il existe en effet un processus de modification rapide du volume de la masse sanguine. J'en ai, voici trois ans, signalé l'existence [2].

Considérant l'élément volume d'une certaine quantité de sang prélevé par ponction, on voit, en effet, que le volume occupé dans le sang total par chacun de ses deux éléments constituants (le plasma, les éléments figurés) est, normalement, la moitié du volume total du sang prélevé. En d'autres termes, le volume du plasma est égal au volume occupé par les éléments figurés :

$$\frac{\text{volume du plasma}}{\text{volume total du sang}} = \frac{\text{volume éléments figurés}}{\text{volume total du sang}} = \frac{1}{2}.$$

Dans certaines conditions pathologiques cette formule se modifie rapi-

---

(1) *Comptes rendus*, t. **176**, 1923, p. 898.

(2) Voir A.-C. Guillaume, *Les occlusions aiguës et subaiguës de l'intestin*, p. 267 (1 vol., Masson, Paris).

s'abaissent la tension minima artérielle et le volume des urines excrétées, on voit la formule $\frac{\text{volume plasma}}{\text{volume sang total}}$ s'abaisser et passer du chiffre $\frac{1}{2}$ à des chiffres qui sont $\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{6}$; le volume du plasma ne représentant plus alors que le $\frac{1}{6}$ du volume total du sang, les $\frac{5}{6}$ étant représentés par les éléments figurés : *le sang se concentre donc par évasion de son plasma.*

Par la mise en œuvre d'une thérapeutique appropriée on voit, en un temps très court (1 à 2 heures environ), que la formule se modifie et, la quantité de plasma augmentant, revenir à la normale ($\frac{1}{2}$), la dépasser même pour atteindre $\frac{5}{4}$ et $\frac{4}{3}$, du sang total; en même temps la tension artérielle s'élève et la diurèse devient abondante.

Il semble donc que, dans certaines conditions, le plasma soit à même de quitter le sang, qu'il s'emmagasine alors dans certains tissus et fait ultérieurement retour à la masse sanguine, les conditions s'étant modifiées : *il semble, en d'autres termes, que le sang est à même de transsuder son plasma au travers des parois capillaires pour le reprendre ultérieurement.*

Les autopsies et les examens pratiqués chez les shockés semblent indiquer que cette transsudation a pour effet de produire les œdèmes observés dans ces cas.

Toutefois, ce mécanisme ne semble pas s'appliquer au cas qui nous occupe : l'abaissement de la tension artérielle et du taux de la diurèse, phénomènes concomitants des états de réduction du volume plasmatique, sont, en effet, des états inverses de ceux que l'on observe quand se produit une réduction de la capacité du réseau capillaire.

II. *Adaptation par modifications de la capacité des vaisseaux situés de part et d'autre du réseau capillaire.* — Deux ordres différents de mécanismes peuvent participer à cette adaptation :

a. Balancement, ou adaptation compensatrice d'autres réseaux capillaires ;

b. Réplétion du sang dans les segments élastiques situés en amont du réseau capillaire, c'est-à-dire dans les troncs artériels.

Il est vraisemblable que l'un comme l'autre mécanisme intervient ; la réplétion dans les secteurs viscéraux admettant, par balancement entre les circulations superficielle et profonde, une partie de la surcharge sanguine ; la réplétion dans les troncs artériels élastiques réalisant, pour une autre part, cette adaptation, puisque la tension artérielle minima s'élève notablement dans tous les états de réduction de la circulation capillaire dement ; dans les états de shock, par exemple, en même temps que

périphérique et que, en même temps, la tension veineuse s'abaisse, comme aussi la tension capillaire.

On trouve, semble-t-il, dans ce mécanisme, l'explication des accidents dits de congestion provoqués par le froid : sous l'influence de la réduction de capacité du réseau capillaire périphérique, la tension artérielle s'élève alors que la circulation profonde est déjà, pour les mêmes raisons, surchargée ; les vaisseaux dépourvus de vaso-moteurs ou pourvus seulement de vaso-moteurs plus faibles que ceux des autres vaisseaux (tels les petits vaisseaux du poumon ou de l'encéphale) subissent de ce fait un terrible coup de pression et de graves désordres tissulaires en résultent.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur un nouveau mécanisme de processus d'oxydation-réduction s'apparentant aux processus biochimiques.* Note [1] de MM. **Pierre Girard** et **Marcel Platard**, présentée par M. Jean Perrin.

S'il est vrai que nous pouvons reproduire *in vitro* la plupart des corps élaborés par la vie, nous n'y parvenons en revanche qu'en faisant intervenir des températures, des radiations ou des agents chimiques sûrement mortels pour les tissus. La nécessité d'imaginer des schèmes qui rendent compte du mécanisme anormal des faits biochimiques nous conduit à l'étude *in vitro* de processus qui s'y apparentent par leur anomalie et soulèvent les mêmes difficultés d'interprétation. L'un des plus anciennement connus fut découvert par César Becquerel (1867). Bien que d'autres exemples que nous fûmes conduits à prévoir soient davantage par leur modalité chimique à l'image de la chimie de la vie, nous commencerons par rappeler succinctement le phénomène de Becquerel.

Soit un septum en parchemin séparant une solution de $CuCl^2$ d'une solution de Na^2S; dans l'épaisseur du septum se constitue d'abord un dépôt de CuS; puis du côté de la solution cuivrique apparaît du cuivre métallique adhérent à la paroi, du Cu^2Cl^2 et du soufre amorphe. Du côté de la solution sulfurée apparaît un polysulfure Na^2S^4. L'expérience se fait à 15°. Or les seuls produits prévisibles de la réaction de $CuCl^2$ sur Na^2S si lente et ménagée soit-elle sont NaCl et CuS (ce dernier n'apparaissait même pas d'ailleurs dans les expériences de Becquerel où les échanges s'effectuaient à travers des fentes très capillaires pratiquées dans l'épaisseur de parois de tubes à essai).

---

[1] Séance du 24 mars 1924.

Bien entendu la modalité chimique est ici très différente de celle des processus biochimiques; mais la difficulté est de même sorte : étant données la température et la constitution chimique des milieux en présence notre connaissance pratique des affinités ne fait nullement prévoir les réactions qui s'y effectuent.

Très rapidement l'analyse nous révéla que le facteur déterminant du phénomène de Becquerel réside dans la propriété de la paroi séparant les deux milieux d'être inégalement perméable aux ions de ces milieux. Imperméables aux ions Cu^{++} cette paroi laisse diffuser très aisément les ions Cl^{-} vers la solution sulfurée; inversement il ne passe pas d'ions S^{--} vers la solution du chlorure; le soufre qu'on y dose étant, comme nous le disions à l'instant à l'état de soufre amorphe. On note, en outre, une faible variation du Ph de la solution cuivrique et l'absence de $Cu(OH)^2$. Ainsi, s'il n'intervenait pas de mécanisme compensateur la perméabilité ionique sélective du septum aurait pour effet de faire apparaître un excès d'anions dans la solution sulfurée, un excès de cations dans la solution cuivrique. Un tel déséquilibre électrostratique étant impossible le mécanisme compensateur qui intervient se révèle à nous sans aucune hypothèse : l'apparition de S neutre et de Na^2S^4 témoignent qu'une fraction des anions S^{--} perdent des électrons périphériques; ces électrons nous les retrouverons sur les cations Cu^{++} qui passent soit à l'état de cuivre monovalent figurant dans la molécule de Cu^2Cl^2, soit à l'état de cuivre métallique (lorsque deux électrons au lieu d'un viennent se placer sur l'enceinte électronique externe). La démonstration est d'ailleurs quantitative : de la quantité de soufre et de polysulfure on déduit et l'on retrouve les quantités de cuivre et de Cu^2Cl^2 correspondantes.

Ainsi, nul doute que des électrons (probablement véhiculés par des molécules d'eau) passent à travers la paroi de l'un des milieux vers l'autre, en sorte que le déséquilibre électrostatique que tend à créer la perméabilité sélective de cette paroi se répare, non point par un simple échange d'ions, mais par le passage d'électrons de certains anions sur certains cations; le mécanisme compensateur, au lieu d'être ionique, devient électronique. La connaissance de ce mécanisme nous a permis de prévoir une série d'autres processus dont le principal intérêt est qu'ils ressortissent cette fois de la Chimie organique et s'apparentent plus étroitement aux faits chimiques de la vie. Nous n'en citerons ici que deux exemples :

I. Soit une paroi en parchemin séparant une solution de Na^2S d'une

solution d'acide fumarique. A 15° au bout d'une vingtaine d'heures, on constate la formation d'un polysulfure dans la solution sulfurée, et de soufre (ainsi que d'un peu de H^2S) dans la solution initiale d'acide fumarique. Celle-ci lentement évaporée après addition d'une trace de NO^3H, abandonne des cristaux que leurs propriétés cristallographiques et leur point de fusion permettent de caractériser comme étant de l'acide succinique. Le passage des ions Na^+ vers la solution acide et l'obstacle apporté à la diffusion des anions S^{--} (les variations du Ph de la solution acide restant très petites) menacent l'équilibre électrostatique; la modalité de la réparation est semblable à celle qui joue dans l'expérience de Becquerel : les électrons abandonnés par les ions S^{--} sont recueillis par les ions H^+ et $\frac{1}{2}H^2$ vient se fixer de part et d'autre de la double liaison de l'acide fumarique. Nous assistons ici à l'apparition d'une molécule organique nouvelle sans l'intervention d'un agent chimique de réduction. L'analogie avec les processus biochimiques est déjà frappante.

II. Soit une paroi de parchemin ou bien la paroi d'un vase de pile, dans l'épaisseur de laquelle s'est constitué un précipité de fumarate ferrique séparant une solution de $Fe^2(SO^4)^3$ d'une solution alcaline de fumarate de soude. Du côté de la solution ferrique on a (au bout de 15 heures environ) l'indication d'un acheminement vers un sel ferreux : avec le ferricyanure de potassium on obtient parfois le bleu de Turnbull le plus souvent le complexe vert ferro-ferrique de Pelouze (Fe^3Cy^8) dont le précipité s'accroît avec le temps. Quant à la solution de fumarate où nulle trace de fer n'a diffusé, elle donne, avec la résorcine sulfurique, la réaction caractéristique de l'acide tartrique. Le processus d'oxydation peut parfois se poursuivre jusqu'à l'apparition de formiate et de carbonate. C'est ici le passage favorisé des ions SO^4 qui crée le déséquilibre électrostatique. Dans la solution où tend à apparaître un excès d'anions, les ions OH^-, en se fixant de part et d'autre de la double liaison de la molécule organique, abandonnent des électrons que recueillent les ions ferriques.

On remarquera que ce mécanisme d'oxydation réduction dont l'analogie avec les processus chimiques est évidente, *et qui ne met pas en jeu de catalyseur* ne suppose aucune autre condition que la propriété de la paroi séparant les deux milieux en présence d'être sélectivement perméable aux ions de ces milieux.

Or cette propriété, les parois vivantes la possèdent justement à un remarquable degré; la démonstration donnée par W. Mestrezat, V. Morax et

l'un de nous ([1]) sur la cornée et les parois des vaisseaux ciliaires de l'œil de l'animal vivant ne laisse à cet égard aucun doute ([2]).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Coloration des granulations dites « oxydasiques » des cellules obtenue par synthèse de l'indophénol et de l'oxybenzidine.* Note de M. **A.-Ch. Hollande**, présentée par M. Henneguy.

La recherche des oxydases par les histologistes s'effectue principalement au moyen de deux réactions : la production synthétique du bleu d'indophénol [mélange de Kœchlin et Witt ([3]) à base de paraphénylènediamine et naphtol α] pour la recherche des oxydases directes; l'action de la benzidine en présence d'eau oxygénée pour la mise en évidence des oxydases indirectes ou peroxydases.

Les granulations se colorent, disent les auteurs, parce qu'elles ont la propriété d'oxyder le réactif qui vient à leur contact. Les oxydases de la cellule seraient ainsi localisées en ces granulations; hypothèse peu vraisemblable, — toutes les cellules ne possédant pas de telles granulations, — mais admise néanmoins par la majorité des auteurs.

Je me suis efforcé d'étudier le processus intime de ces colorations et de rechercher si elles étaient réellement en rapport avec une fonction oxydasique.

Les leucocytes (neutrophiles et éosinophiles) du sang de l'homme m'ont servi de sujet d'étude.

J'ai tout d'abord éprouvé l'action d'un certain nombre de mélanges de substances d'aniline, se comportant comme le réactif de Kœchlin et Witt; mélanges qui, de même que ce dernier, sont capables de s'oxyder facilement, en donnant naissance à une matière colorante se précipitant du milieu.

([1]) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1727.

([2]) Hamburger a tenté cette démonstration sur les hématies; à notre avis ses expériences prêtent à la critique. La première donnée vraiment correcte démontrant un tel effet de triage par une paroi vivante fut apportée pour NH^4Cl par M. Molliard, le *Sterigmatocystis nigra* servant d'objet d'expérience.

([3]) Dénommé à tort réactif de Röhmann et Spitzer ou de Schulze; la synthèse de l'indophénol, obtenue en oxydant un mélange équimoléculaire de diméthylparaphénylènediamine et de naphtol α a été découverte en 1881 par Kœchlin et Witt. Cf. Kœchlin, *Bull. Soc. industrielle de Mulhouse*, 1882, p. 532.

Je n'ai obtenu dans ces conditions, la plupart du temps, aucune mise en évidence des granulations dites oxydasiques [1].

Ces résultats sont déjà peu en faveur d'une action oxydante vraie de la granulation, le précipité formé par le colorant naissant devant se déposer tout autour de la granulation comme le bleu d'indophénol et la benzidine oxydée.

J'ai recherché, d'autre part, si la coloration des granulations par l'indophénol et la benzidine oxydée résultait d'une teinture, ou « d'une précipitation de substance colorante » autour du granule, comme le pense Fiessinger.

A cet effet, je me suis servi d'une solution alcoolique de bleu d'indophénol préparé comme suit : Deux solutions aqueuses équimoléculaires de paraphénylènediamine et de naphtol α sont mélangées et oxydées par du bichromate de potassium (sol. aq. à 3 pour 100); l'indophénol formé est agité avec de l'éther sulfurique qui le dissout; évaporé, l'éther laisse un résidu bleu; celui-ci, dissous dans l'alcool éthylique absolu à saturation, constitue la solution alcoolique du bleu d'indophénol.

Une telle solution ne colore pas directement les granulations, mais, étendue au dixième d'eau distillée neutre, elle donne une liqueur, qui, mise au contact des frottis de sang non fixés, colore lentement (en une demi-heure généralement) les granulations, en même temps que le colorant se précipite sous une forme cristalline.

La coloration obtenue est semblable à celle que donne la réaction du mélange de Kœchlin et Witt déposé directement sur le sang.

Par un procédé différent, je suis arrivé à extraire le produit d'oxydation (substance brunâtre) de la benzidine, et à obtenir dans des conditions similaires [2] (solution du colorant en liqueur éthéro-alcoolique additionnée d'eau distillée) la coloration directe, sans eau oxygénée, en jaune brun des granulations (couleur virant au vert par les acides dilués); le noyau se teignant faiblement en bleu verdâtre.

De ces faits, on doit conclure que les granulations colorables des leucocytes se colorent par *phénomène de teinture*, mais de teinture obtenue par

---

(1) Essais effectués avec les colorants suivants obtenus à l'état naissant : *bleu de phénylène* (solution aqueuse de paraphénylènediamine + solution aqueuse d'aniline); *bleu de toluylène* (diméthylparaphénylènediamine + chlorh. de nitrosodiméthylaniline); *noir d'aniline* (paraphénylènediamine + aniline + chlorh. d'aniline); *thionine* (paraphénylènediamine + solution aqueuse d'hyposulfite de soude); etc.

(2) Faute de place, je ne puis donner ici la technique suivie.

précipitation du colorant (homologue de la méthode de Romanowsky : éosinates de violet de méthylène et d'azur); cette coloration est du même ordre, qu'il s'agisse de la précipitation des colorants tout formés (indophénol et oxybenzidine) en solutions alcooliques, ou de ces mêmes colorants obtenus directement par voie synthétique.

Ce qui se colore, ce sont les granulations préexistantes neutrophiles et éosinophiles des leucocytes, de même que les substances liquides qui les forment ou en dérivent; les granulations sont ainsi *indophénophiles* et *oxybenzidinophiles;* n'étant pas indaminophiles, elles ne se colorent pas par les bleus de phénylène et de toluylène (dérivés d'indamines). Il n'y a là aucun rapport avec une fonction oxydasique.

Quant aux mélanges synthétiques, ils sont bien oxydés par des oxydases, mais ces oxydases, directes ou indirectes, siègent dans le sang et dans le protoplasme même des cellules sanguines ([1]) dont elles constituent une des propriétés fondamentales; si ces cellules renferment des granulations ayant des affinités pour le colorant formé, elles se coloreront; dans le cas contraire, aucune coloration ne s'ensuivra.

PARASITOLOGIE. — *Sur le cycle évolutif d'un trématode de la famille des* Psilostomidæ (Psilotrema spiculigerum *Mühling*). Note de M. **Paul Mathias**, présentée par M. F. Mesnil.

J'ai récolté au mois de septembre 1923, dans la rivière de Clomot (Côte-d'Or), des *Bithynia tentaculata* dont le foie renfermait des rédies bourrées de cercaires présentant de grandes analogies avec la *Cercaria tuberculata* Fil.

Les rédies, petites, ont un tube digestif assez long, un fort pharynx et deux apophyses latérales postérieures. Les cercaires, dépourvues d'yeux, ont un aspect très sombre. Elles possèdent une ventouse orale sans aiguillon en arrière de laquelle on voit un pharynx. La ventouse ventrale, plus petite que la ventouse orale, est située très en arrière du corps. De chaque côté du corps, on distingue deux lignes très rapprochées de cellules glandulaires granuleuses très foncées et un canal excréteur qui s'étend de la partie postérieure du corps jusqu'au niveau de la ventouse orale. Les cercaires possèdent une queue simple sans membrane ondulante.

([1]) Il est facile de les mettre en évidence *in vivo* chez les leucocytes des Insectes (Hollande, *C. R. Soc. Biologie*, 1920, p. 670 et 726).

Aussitôt émises dans l'eau, les cercaires s'enkystent très rapidement sur les parois du récipient qui renferme les mollusques et sur tous les corps immergés dans l'eau. La surface des kystes en contact avec le support est plane, l'autre surface est convexe.

J'ai fait absorber des kystes, obtenus au laboratoire, à des souris blanches. J'ai trouvé dans l'intestin grêle d'une souris, six jours et demi après l'absorption des kystes, un trématode qui renfermait dans son utérus trois gros œufs jaune pâle et dans l'intestin d'une autre souris quinze de ces mêmes trématodes. Ils sont de petite taille et ont, sur le vivant, le tube digestif gorgé du sang de leur hôte. Les œufs de ces trématodes, isolés des excréments des souris et abandonnés dans de l'eau pure, donnent naissance au bout de 24 jours environ, à la température de 22°, à un miracidium muni de deux taches oculaires très rapprochées l'une de l'autre de façon à former un X.

Je rapporte ce trématode au *Psilotrema spiculigerum* Mühling. Il a été, jusqu'à présent, trouvé une seule fois et à un seul exemplaire par Mühling en 1898 dans l'intestin d'un Anatidé, *Fuligula nyroca*, en Prusse orientale. Il peut paraître anormal qu'un trématode trouvé dans un oiseau puisse se développer chez la souris. Je rappellerai, à ce sujet, qu'Ercolani en 1881 a obtenu la transformation du kyste de *Cercaria echinata* Sieb. en *Distomum echinatum* Zed. parallèlement dans le tube digestif de la souris et du canard.

Pour compléter l'identification du parasite, j'ai fait absorber à un canard des kystes provenant du même cristallisoir que ceux donnés aux souris blanches. J'ai trouvé dans les excréments du canard, quatre jours environ après l'ingestion des kystes, des œufs jaune pâle identiques à ceux rejetés dans les excréments des souris. A l'autopsie du canard j'ai obtenu, dans l'intestin grêle, huit *Psilotrema spiculigerum* Mühling adultes.

Cette expérience montre clairement que ce trématode peut se développer indistinctement dans la souris blanche et dans le canard. Normalement le *Psilotrema* doit vivre dans l'intestin d'un oiseau ansériforme, mais accidentellement il est capable de se développer chez des rongeurs tels que la souris blanche. Chez cette dernière, le *Psilotrema* acquiert tout de même sa maturité génitale et ses œufs, abandonnés dans de l'eau pure, se développent normalement, mais les individus obtenus chez la souris ont une taille nettement plus petite que celle des *Psilotrema* obtenus chez le canard (taille maxima chez la souris $1^{mm},26$, chez le canard $1^{mm},54$). D'autre part, l'infestation chez la souris ne semble pas se maintenir au delà du dixième jour après l'ingestion des kystes. Cette expérience tend à prouver

que la spécificité parasitaire est beaucoup moins rigoureuse que certains auteurs sont portés à le croire et que par conséquent il ne faut pas séparer des espèces de trématodes d'après la seule considération qu'elles sont hébergées par des hôtes différents, même si ces hôtes sont très éloignés les uns des autres.

Le cycle évolutif du *Psilotrema spiculigerum* Mühling peut se résumer ainsi : L'œuf pondu dans l'eau donne un miracidium pourvu d'une paire d'yeux qui pénètre dans un *Bithynia tentaculata* où il donne naissance à des rédies puis à des cercaires. Ces cercaires à maturité sortent du mollusque et s'enkystent sur les corps immergés dans l'eau, en particulier sur les herbes. Ces kystes, avalés par un oiseau tel que le canard ou par un rongeur comme la souris blanche, évoluent en *Psilotrema spiculigerum* Mühling, qui pond au bout de quatre à cinq jours et le cycle recommence.

PROTISTOLOGIE. — *Culture des Trypanosomes pathogènes.* Note de M. A. **Ponselle**, présentée par M. F. Mesnil.

Depuis les premières publications de Novy et Mac-Neal sur la culture de *Trypanosoma brucei* en 1904, la culture des Trypanosomes pathogènes des Mammifères n'a pas fait de grands progrès.

Malgré les travaux de J.-G. Thomson et Sinton (1912) et de Behrens (1914), il est toujours difficile de cultiver le *Trypanosoma brucei* et pratiquement les autres Trypanosomes pathogènes sont demeurés incultivables.

Nous avons réalisé un milieu qui donne des résultats absolument constants pour divers Trypanosomes pathogènes, tous les tubes ensemencés donnant des cultures abondantes aussi bien à l'isolement que dans les subcultures qui peuvent être poursuivies indéfiniment.

Nous avons cultivé jusqu'à présent : *Trypanosoma brucei*, *pecaudi*, *rhodesiense*, *dimorphon* et nous nous proposons d'étendre nos essais à toutes les espèces pathogènes. L'obtention des subcultures pour ces deux derniers présente d'ailleurs quelques difficultés et particularités sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Ce sont nos études antérieures sur le déterminisme de la culture de *Trypanosoma rotatorium* (¹) qui nous ont guidé pour établir notre milieu.

(¹) *C. R. Soc. Biologie*, t. 74, 1917, p. 824, et t. 82, 1919, p. 163; *Ann. Parasitologie*, t. 1, 1923, p. 181.

Nous avons pensé que le principal obstacle à la culture des Trypanosomes pathogènes venait de la présence d'anticorps dans le sang des animaux parasités fournissant la semence, anticorps qui paralysent les formes de culture au moment de leur apparition. Nous avons employé, dans le but de les adsorber, le couple peptone-gélatine, qui nous avait donné dans le cas de *Trypanosoma rotatorium* des résultats parfaits. L'expérience nous a montré [1] de plus que la pression osmotique joue un rôle important dans le déterminisme de la culture, les milieux devant être hypotoniques par rapport au sang de l'hôte. Les Trypanosomes pathogènes des Mammifères se rapprochent ainsi au point de vue cultural des Trypanosomes des poissons et du *Trypanosoma inopinatum*, pathogène pour la grenouille, que nous avons été le premier à cultiver.

Notre milieu se compose donc de peptone et de gélatine dans une solution de chlorure de sodium d'un titre déterminé par la pression osmotique optima pour la culture du Trypanosome envisagé, variable suivant l'espèce, soit :

NaCl (pur cristallisé)	0,3 à 0,8
Peptone de Witte	2g
Gélatine pure [2] (Coignet, médaille d'or)	2g
Solution normale de carbonate de soude	1^{cm^3}
Eau bidistillée	100^{cm^3}

Le taux optimum de chlorure de sodium doit être de 0,3 pour 100 pour *Trypanosoma brucei*, de 0,6 pour 100 pour *pecaudi* et de 0,8 pour 100 pour *rhodesiense* et *dimorphon*.

Après dissolution de la peptone et de la gélatine obtenue rapidement à 100° au bain-marie, le milieu est stérilisé, sans filtration préalable, dans de gros tubes qu'on remplit seulement jusqu'au tiers, par chauffage d'une demi-heure à 110° à l'autoclave. Après refroidissement à la température du laboratoire à laquelle il est liquide (le gel ne se produisant que par un séjour assez prolongé à une température voisine de 15°), le milieu est mélangé, pour les *cultures d'isolement* avec son volume de *sérum* de lapin et

---

(1) *C. R. Soc. Biologie*, t. 74, 1913, p. 339 et 522; *Ann. Parasitologie*, t. 1, 1923, p. 155 et 181.

(2) Nous purifions encore cette gélatine en abandonnant dans un bocal, pendant 6 jours à la glacière, la gélatine en feuille dans de l'eau distillée, renouvelée journellement, à raison de 15g de gélatine pour 1l d'eau et en terminant par un durcissement dans l'alcool à 95° durant quelques heures avant de laisser sécher les feuilles sur du papier filtre.

pour les *subcultures* avec du *sang défibriné* (1) du même animal. Répartition aseptique du mélange à raison de 3^{cm^3} environ par tube et inactivation 30′ à 56°.

L'ensemencement doit se faire à raison de 1 à 2 gouttes de sang du cœur d'une souris infectée du trypanosome à cultiver, sacrifiée à la période moyenne de l'infection. Après agitation les tubes sont abandonnés, sans plus être remués ni subir de prélèvement, à l'étuve à 23°-26° pendant une quinzaine de jours. A ce moment et même souvent bien avant, on distingue à la loupe contre la paroi du verre, au-dessus du dépôt d'hématies et jusqu'à une hauteur variable, de petites colonies punctiformes blanchâtres très nombreuses. Passé ce délai le tube doit être agité et son contenu ensemencé à raison de 6 à 8 gouttes environ dans les tubes destinés aux subcultures. Pour ceux-ci l'agitation ou les prélèvements en cours de cultures ne sont plus nuisibles. Les repiquages doivent être effectués environ tous les 7 à 8 jours à 23°-26° en ensemençant toujours largement.

Ces trypanosomes de culture ont une morphologie identique à celle signalée par les auteurs pour les trypanosomes de culture intestinale des glossines. Comme eux, d'ailleurs, ils sont dénués de virulence pour les animaux réceptifs.

Les différences dans la pression osmotique nécessaire pour la culture des divers trypanosomes pathogènes peuvent éclairer les conditions de la réceptivité des espèces de Tsétsés pour les différentes espèces de trypanosomes; réceptivité variable comme on le sait avec l'état hygrométrique de l'air (Roubaud), la température, etc.

Si la culture des trypanosomes pathogènes présente un intérêt théorique évident, elle aura, pensons-nous, également des applications pratiques : essais de vaccination, préparation d'antigènes pour la réaction de Bordet-Gengou dans les trypanosomiases, etc. Nous sommes déjà entré dans cette voie en étudiant une légère modification de notre milieu qui permettra, par simple centrifugation d'une culture, d'obtenir des trypanosomes privés de tout autre élément figuré.

---

(1) Au lieu de sang défibriné, on peut employer du sérum additionné seulement de $\frac{1}{20}$ en volume de sang défibriné, les subcultures se font aussi bien et ce milieu moins chargé en globules est préférable dans certains cas, mais l'emploi du sang défibriné seul simplifie les manipulations.

MÉDECINE. — *Thermocautère métallique à température variable.* Note (1) de M. F. **Bordas**, présentée par M. d'Arsonval.

L'emploi de la méthode cryothérapique pour le traitement d'un certain nombre de dermatoses : Angiomes, Papillômes, Lupus érythémateux, etc. a donné de très heureux résultats.

Cette application du froid en médecine s'est rapidement généralisée, surtout à l'étranger. Elle a permis, outre la guérison de beaucoup d'affections rebelles, de faire disparaître par exemple les tatouages même étendus.

Dès l'origine de ces investigations nous avons eu l'occasion de signaler les lacunes d'un certain nombre de méthodes comme celle de Trimble, Dade, etc. et même les dangers de procédés du genre de ceux de Juliusberg, de Pusey, etc.

L'acide carbonique employé comme source de froid était de l'acide carbonique industriel enfermé dans des cylindres métalliques. Or, ce produit est toujours souillé par des débris organiques et des germes microbiens; d'autre part, en utilisant la neige carbonique dans le traitement des angiomes par exemple, on obtient un contact défectueux par l'application du crayon sur la peau (2).

Pour remédier aux multiples défauts de cette technique, nous avions proposé une méthode toute différente et l'emploi d'un cryocautère des plus simples et des plus maniables.

L'acide carbonique ne se trouvait plus en contact direct avec les parties malades, mais servait à refroidir de l'acétone contenu dans un tube en argent.

Ce tube, ainsi refroidi à — 80°, était isolé grâce à une gaîne à double paroi de d'Arsonval-Dewar.

Cette nouvelle méthode n'a pas tardé à se généraliser; de nombreux cryocautères ont été construits d'après ce principe : Beclère, Lortat-Jacob, etc.

Dans une Note précédente (3), nous avons attiré l'attention des praticiens

---

(1) Séance du 24 mars 1924.

(2) *Deuxième Congrès du froid*, septembre 1912.

(3) *L'emploi des basses températures en cryothérapie* (*Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 84).

sur l'intérêt qu'il y aurait à utiliser toutes les températures intermédiaires entre — 10° et — 80°, même — 250°.

Nous estimons très important de savoir exactement à quelle température on opère afin de pouvoir étudier les conditions dans lesquelles la température et sa durée d'application agissent sur les tissus. Sans compter l'intérêt de se rendre un compte exact des caractéristiques d'une expérience afin de pouvoir la répéter et en contrôler plus efficacement toutes les phases.

La solution acétonique d'acide carbonique ne permet pas de réaliser ces desiderata; le dégagement plus ou moins tumultueux de ce gaz provenant du réchauffement de l'appareil, est des plus désagréables, et contraint l'opérateur à tenir l'appareil perpendiculairement à la surface à traiter; et, d'autre part, comme la masse refroidie est minime, il en résulte que, même pour des opérations ne dépassant pas une durée de 16 à 20 secondes, on ne dispose pas d'un volant de frigories suffisant.

Nous avons donc modifié notre appareil primitif, et substitué au tube creux en argent, un cylindre plein métallique, d'une masse suffisante pour que, refroidie, elle puisse conserver une température constante pendant toute la durée d'une opération.

L'appareil consiste essentiellement en un cylindre de cuivre qui peut être nickelé ou argenté et dont la partie centrale est évidée de façon à permettre l'introduction d'un thermomètre à hydrocarbure léger. Une certaine quantité d'alcool est introduite afin de permettre au thermomètre de se mettre rapidement en équilibre de température avec le métal.

Ce cylindre est plongé dans les milieux réfrigérants : acétone carbonique, air liquide, etc. On arrête le refroidissement à quelques degrés audessous de la température désirée; puis, à l'aide d'une pince en bois, on introduit ce cylindre métallique ainsi refroidi dans sa gaine isolante. Cette gaine est composée d'une enveloppe de verre à double paroi d'Arsonval-Dewar, maintenue par un montage en ébonite.

La manipulation de ce cryocautère est des plus simples. Cet instrument permet d'éviter les inconvénients signalés par nous et facilité l'emploi de toute une gamme de températures qui jusqu'ici ne pouvaient être utilisées en cryothérapie.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La vaccination sous-cutanée des animaux pour obtenir du vaccin pur.* Note (¹) de M. **Edmond Chaumier**, présentée par M. Charles Richet.

MM. Georges Blanc et J. Caminopetros ont récemment communiqué (²) leurs études sur le développement du virus vaccinal dans le tissu conjonctif à la suite d'injections sous-cutanées de dilutions de vaccin chez le lapin.

Or j'avais fait les mêmes expériences en 1916, non sur le lapin, mais sur la génisse (³).

Au bout de sept jours, un âne, ayant été vacciné, fut tué, et, la peau ayant été disséquée avec soin, je recueillis un tissu lardacé baignant dans de la sérosité.

La sérosité fut mise à part, et, le surlendemain, j'inoculai à des enfants vaccinés pour la première fois, et à des revaccinés :

1° la sérosité;

2° le liquide provenant de la compression du tissu;

3° le tissu lui-même.

Les deux liquides ne donnèrent aucun résultat. Quant au tissu conjonctif, grossièrement broyé, sur 9 vaccinés, il produisit 8 résultats positifs et un douteux (non revu), et 3 résultats positifs (avec pustules véritables) sur 16 revaccinés.

J'insisterai sur deux points :

1° la quasi-nécessité d'inoculer les ânes avec du vaccin de génisse, et les génisses avec du vaccin d'âne. Le premier, dès 1896, j'ai prouvé qu'il devait en être ainsi pour les vaccinations cutanées, si l'on veut obtenir un vaccin très virulent;

2° l'absence de virulence (ou l'insuffisance de virulence pour l'enfant) du liquide baignant le tissu cellulaire, et la virulence de ce tissu lui-même.

Ainsi il semble que le virus vaccinal habite exclusivement les cellules.

(¹) Séance du 24 mars 1924.

(²) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 670.

(³) *Revue internationale de la vaccine*, janvier-février 1920.

MÉDECINE. — *L'administration perlinguale de l'insuline.* Note de M. **Léon Blum**, transmise par M. Widal.

De nombreuses tentatives ont été faites pour administrer l'insuline autrement que par piqûre. Comme l'action destructrice exercée par les ferments digestifs empêche l'utilisation de la voie stomacale, on a essayé soit d'autres voies d'introduction, soit l'addition de substances susceptibles de neutraliser l'influence des ferments. C'est ainsi qu'on a eu recours à la voie rectale, percutanée ou nasale. D'autre part nous avons tenté, comme d'autres, l'introduction en solution alcoolique, l'ingestion par la sonde duodénale après addition de biphosphate de soude. Les résultats de tous ces essais ont été ou nuls ou très médiocres. Seule l'ingestion avec une forte dose d'huile (30^g) paraît avoir donné à Salen (de Stockolm) de meilleurs effets.

Dans la suite nous avons cherché à utiliser la capacité résorbante que possède la muqueuse de la langue. Il y a environ 1 an, Mendel a montré avec quelles facilité et rapidité de nombreuses drogues peuvent pénétrer ainsi dans l'organisme et il a essayé ce même procédé pour l'insuline.

Au début de nos recherches commencées il y a plus de 8 mois, nous avons employé les solutions concentrées d'insuline renfermant 50 unités anglaises par centimètre cube ; les résultats furent peu satisfaisants. Ils furent meilleurs avec des solutions contenant 100 unités par centimètre cube. Mais ce n'est que lorsque nous fûmes en possession d'une poudre très active et très soluble sous forme du chlorhydrate d'insuline, préparé d'après Dudley, que ce mode d'administration devint praticable.

Voici ce que nous avons observé après l'emploi du chlorhydrate d'insuline :

Quand on étale sur la langue d'un sujet non diabétique et se trouvant à jeun 10^{mg} de chlorhydrate d'insuline, on voit la glycémie tomber après 3 heures de $0^g,85$ à $0^g,62$; chez un autre sujet polyglobulique de $1^g,80$ à $0^g,95$.

Chez les diabétiques on constate que l'application perlinguale d'insuline a sur la glycosurie et l'acétonurie la même action que la piqûre d'insuline.

Si l'on examine la courbe de la glycosurie sur les urines recueillies par fractions ainsi que nous l'avons recommandé pour suivre l'effet de l'insuline, on constate par exemple chez un diabétique grave, qu'après application perlinguale de 20^{mg} de chlorhydrate d'insuline, la glycosurie tombe

de 24^g par litre après 4 heures à zéro, s'y maintient pendant 10 heures et reste encore basse durant 6 heures. Chez ce malade une piqûre sous-cutanée de 18 unités anglaises produisait le même effet.

L'administration perlinguale d'insuline permet donc d'obtenir les mêmes effets que l'emploi de la voie sous-cutanée.

Toutefois, en multipliant ces essais, nous avons reconnu que l'administration perlinguale donnait des résultats moins constants que l'administration sous-cutanée.

L'inconstance paraît tenir aux causes suivantes :

1° A la qualité du chlorhydrate d'insuline employée : il est indispensable qu'il soit très soluble et très actif;

2° A des différences de résorption au niveau de la muqueuse dont l'état de sécheresse semble jouer un rôle. Aussi est-il nécessaire d'humecter la muqueuse avant de la saupoudrer avec le chlorhydrate d'insuline.

Au point de vue quantitatif l'application perlinguale est également moins avantageuse : elle exige des doses environ 2 à 3 fois plus considérables que la voie sous-cutanée.

Malgré ces inconvénients nous croyons que ce mode d'administration peut rendre des services, en particulier dans les cas où il n'est pas nécessaire de recourir à de fortes doses et que son application pratique ne rencontre pas de difficultés, depuis que la préparation du chlorhydrate d'insuline a fait entre les mains de Dudley de grands progrès et permet d'obtenir des produits très actifs et très solubles.

A $15^h 55^m$, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $17^h 20^m$.

A. Lx.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans les séances de janvier 1924 (*suite et fin*).

Thermochimie, par F. Bourion. Paris, Doin, 1924; 1 vol. 22cm. (Présenté par M. G. Urbain.)

Le opere di Alessandro Volta, publié sous les auspices de la R. Accademia dei Lincei. Milano, Ulrico Hœpli, 1923; 1 vol. 30cm. (Donné par M. V. Volterra.)

La question du cadastre en France; le passé et l'avenir, par Ch. Lallemand. Paris, *Revue scientifique*, 1923; 1 fasc. 15cm,5.

Travaux de la section de geodésie de l'Union géodésique et géophysique internationale, par Georges Perrier. Tome I. Paris, au Secrétariat de la Section, 1923; 1 vol. 22cm.

Union géodésique et géophysique internationale; première assemblée générale réunie à Rome du 2 au 10 mai 1822. Toulouse, Édouard Privat, 1923; 1 fasc. 19cm.

L'« Analysis situs » et la géométrie algébrique, par S. Lefschetz. Paris, Gauthier-Villars et Cie, 1924; 1 vol. 19cm. (Présenté par M. Borel.)

Les poissons des eaux douces de l'Afrique occidentale (du Sénégal au Niger), par Jacques Pellegrin. Paris, Émile Larose, 1923; 1 vol. 19cm. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

L'année psychologique, publiée par Henri Piéron. Paris, Félix Alcan, 1923; 1 vol. 17cm. (Présenté par M. Henneguy.)

Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, par P. Lasareff. Moscou, Société des éditions scientifiques, 1918; 1 vol. 18cm et 1 fasc. (1923), 17cm.

Il moto oscillatorio pendolare e le ideali celesti rivoluzioni, par Aldo Crespi. Gennaio, 1924; 1 vol. 17cm.

Ouvrages reçus dans les séances de février 1924.

Montpellier, Xe région économique; exposition régionale. *Congrès de l'eau; Compte rendu des travaux,* par M. Flahault. Montpellier, Roumégous et Déhan, 1923; 1 vol. 18cm.

Calcul graphique et nomographie, par M. d'Ocagne. Paris, Octave Doin, 1924; 1 vol. 13cm,5.

Les lieux géométriques et mathématiques spéciales, par T. Lemoyne. Paris, Vuibert, 1923; 1 vol. 18cm.

Cancer thyroïdien, par L. Bérard et Ch. Duret. Paris, Gaston Doin, 1924; 1 vol. 18cm.

Il moto oscillatorio pendolare e le ideali celesti rivoluzioni, par Aldo Crespi. Gennaio, 1924; 1 vol. 17cm.

Mémoires publiés par les membres de l'Institut français d'archéologie orientale du Caire, sous la direction de George Foucart. Tome 51 : *Recherches sur les poissons représentés dans quelques tombeaux égyptiens de l'ancien empire*, par Claude Gaillard, Victor Loret et Charles Kuentz. Le Caire, Institut français d'archéologie orientale, 1923; 1 vol. 35cm,5. (Présenté par M. Joubin.)

L'origine dualiste des mondes et la structure de notre univers, par Émile Belot. Paris, Payot, 1924; 1 vol. 23cm. (Présenté par M. Bigourdan.)

Principes généraux de l'organisation systématique des machines et de l'industrie, par Émile Belot. Paris, Dunod et Pinat, 1918; 1 fasc. 24cm.

Contribution à l'étude chimique de la tuberculose aviaire (*ostéo-périostite diffuse sans localisation viscérale*), par Ch. Bessiat et V. Robin. Extrait de la *Revue vétérinaire*, décembre 1922; 1 fasc. 21cm.

Cronici della pelle. Milano, Gabinetto medico, 1924; 1 fasc. 19cm.

Démonstration du postulat d'Euclide sur les parallèles, par Léon Aubry. Paris, Gauthier-Villars et Cie, s. d.; 1 fasc. 22cm,5.

Maurice Barrès et la science française, par Charles Moureu. Paris, *Revue politique et littéraire* et *Revue scientifique*, 1924; 1 fasc. 21cm.

Flore complète illustrée en couleurs de France (*Alsace et Lorraine comprises*) *Suisse et Belgique* (*comprenant la plupart des plantes d'Europe*), par Gaston Bonnier. Paris, Orlhac, s. d.; 10 fasc. 33cm.